ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



48. BAND HEFT 3 JANUAR 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

physik. Chem. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

K. W. F. Kohlrausch und *H. Wittek*, Studium zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 125: Cyclohexan und Oxalylchlorid. (Eingegangen am 8. 12. 40.)

L. Kahovec und *J. Wagner*, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 125: Chlortrifluor-methan. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 19. 12. 40.)

R. Linke, Über die Brechungsexponenten von PF_3 und OsO_4 und die Dielektrizitätskonstanten von OsO_4, SF_6, SeF_6 und TeF_6.

Über den osmotischen Druck. II.

Von

Hermann Frahm.

(Eingegangen am 1. 11. 40.)

Entgegen den Darlegungen von K. FREDENHAGEN wird die Unabhängigkeit der relativen Dampfdruckerniedrigung (RAOULTsches Gesetz) vom Volumen der flüssigen Phase und der Zahl der Flüssigkeitsmoleküle im Kubikzentimeter thermodynamisch und kinetisch bewiesen.

In einer unter dem Titel „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen III" in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit befassen sich K. FREDENHAGEN und E. TRAMITZ[1]) mit einer unlängst[2]) gegebenen kinetischen Deutung der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen und der kinetischen Ableitung des RAOULTschen Gesetzes. Da die Ausführungen der genannten Autoren zu einer völligen Ablehnung der geäußerten Ansicht führen, sei mit folgenden Darlegungen dazu Stellung genommen.

I. Das Gleichgewicht zwischen der dampfförmigen und flüssigen Phase der in großem Überschuß[3]) befindlichen Komponente (2) einer aus den Komponenten (1) und (2) bestehenden Mischung ist gegeben durch die Gleichheit der pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden und sich kondensierenden Moleküle. Die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden Moleküle ist proportional dem Anteil der verdampfungsfähigen Moleküle, der sich durch Integration der MAXWELL-BOLTZMANNschen Energieverteilung zwischen den Grenzen E_0 (Verdampfungsarbeit) und $E = \infty$ ergibt. Der Proportionalitätsfaktor N_0 (siehe loc. cit.) ist für den als Lösungsmittel dienenden Stoff eine charakteristische und im Gebiet hinreichender Verdünnung des gelösten Stoffes von der Konzentration unabhängige Konstante. Sie ist ihrem Zahlenwert nach dem Wirkungsquerschnitt der Lösungsmittelmoleküle umgekehrt proportional zu setzen. Da sich die Kritik von K. FREDENHAGEN besonders auf diesen Teil der früheren Darlegungen bezieht, seien die Überlegungen in Anlehnung

[1]) K. FREDENHAGEN und E. TRAMITZ, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 313.
[2]) H. FRAHM, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 399. [3]) Verdünnungswärme der Mischung → null.

an einen von K. F. HERZFELD[1]) angegebenen Gedankengang etwas weiter ausgeführt.

Bedeutet $Z_0 = N_L/V_0$ die Zahl der Lösungsmittelmoleküle pro cm³ (V_0 = Molvolumen), dann sollte die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden Moleküle des Lösungsmittels gegeben sein durch den Ausdruck

$$\frac{N_L}{V_0}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}}\, e^{-E_0/RT}.$$

Es muß aber noch berücksichtigt werden, daß die verdampfenden Moleküle potentielle Energie (P_r) besitzen, auf deren Kosten ein Teil der Verdampfungsarbeit bestritten wird. Zur Verdampfung ist dann nur noch der Betrag $E_0 - P_r$ zu leisten. Faßt man die Molekülbewegungen in der Flüssigkeit als oszillatorische Bewegungen auf, denen eine translatorische Bewegung übergeordnet ist, und denkt man sich die Schwingungen in erster Näherung isotrop, so ist, wenn $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ den Abstand aus der Ruhelage bedeutet, die potentielle Energie

$$P_r = \frac{M_0}{2}\, 4\pi^2 \nu^2 (x^2 + y^2 + z^2).$$

(ν = Schwingungszahl)

Der Anteil der Moleküle, deren Abstand von der Ruhelage x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ beträgt, ist dann

$$\left(2\pi\nu\sqrt{\frac{M_0}{2\pi RT}}\right)^3 e^{-P_r/RT}\, dx\, dy\, dz.$$

Insgesamt sind

$$\frac{N_L}{V_0}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}}\left(2\pi\nu\sqrt{\frac{M_0}{2\pi RT}}\right)^3 e^{-E_0/RT}\, dx\, dy\, dz$$

verdampfungsfähige Moleküle vorhanden. Integriert man noch über $dx\,dy\,dz$, den einem Molekül zur Verfügung stehenden Raum V_0/N_L, so wird die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden Moleküle

$$\dot{N}_0 = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}}\left(\nu\sqrt{\frac{2\pi M_0}{RT}}\right)^3 e^{-E_0/RT}.$$

Diese Zahl ist also unabhängig von der Zahl der Moleküle pro cm³ in der flüssigen Phase. Dieses Ergebnis bleibt auch unverändert bestehen für eine verdünnte Lösung. Dann ist die Zahl der Lösungsmittelmoleküle pro cm³ zwar geringer, nämlich $m_2 N_L/(m_1 v_1 + m_2 v_2)$, aber das einem Molekül zur Verfügung stehende Volumen ist ent-

[1]) K. F. HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme, Braunschweig 1925.

sprechend größer, nämlich $(m_1 v_1 + m_2 v_2)/m_2 N_L$, so daß sich beide Einflüsse genau ausgleichen[1]). Der Abnahme der Molekülzahl pro cm³ steht in umgekehrtem Verhältnis eine Zunahme der potentiellen Energie, d. h. eine Abnahme der Verdampfungsarbeit gegenüber. Daraus folgt, daß allein durch die gegenseitige Verdünnung keine Dampfdruckerniedrigung hervorgerufen wird; erst die Mischung der Komponenten, der Energieaustausch durch Stoßwechselwirkung zwischen lösenden und gelösten Molekülen, bedingt, wie an zitierter Stelle ausgeführt wurde, die Dampfdruckerniedrigung. Sie beruht auf einer Abnahme der Häufigkeit der verdampfungsfähigen Moleküle $(E \geqq E_0)$ und ist proportional dem Ausdruck $(1-n_1)$. Für eine Lösung vom Molenbruch n_1 gilt

$$\dot{N}_0' = (1 - n_1)\sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}}\left(\nu\sqrt{\frac{2\pi M_0}{RT}}\right)^3 e^{-E_0/RT}.$$

Die relative Dampfdruckerniedrigung folgt also dem Gesetz von Raoult:

$$\frac{\Delta p}{p_2^0} = \frac{\dot{N}_0 - \dot{N}_0'}{\dot{N}_0} = n_1.$$

Demgegenüber macht K. Fredenhagen den Einwand, die Exponentialfunktion in der Energieverteilung sei in allen Ansätzen die gleiche, und deshalb sei die Dampfdruckerniedrigung gemäß dem Faktor $(1-n_1)$ nur auf eine Abnahme der Zahl der Moleküle pro cm³ zurückzuführen. Diese Ansicht ist offenbar unrichtig, denn unter Berücksichtigung der Volumverhältnisse nimmt die Zahl der Moleküle pro cm³ nicht proportional $(1-n_1)$ ab, sondern, wie eine einfache Rechnung zeigt, proportional $1 - m_1 v_1/(m_1 v_1 + m_2 v_2)$, wenn v_1 und v_2 die Molvolumina, m_1 und m_2 die Molzahlen der Komponenten bedeuten. Es müßte also nach K. Fredenhagen eine deutliche Abhängigkeit der relativen Dampfdruckerniedrigung vom Molvolumen des gelösten Stoffes bestehen. Diese Folgerung wird aber, wie die folgende Tabelle[2]) am Beispiel der aliphatischen Alkohole in Wasser zeigt, in keiner Weise bestätigt; ein Einfluß des Volumens ist nicht erkennbar.

II. Unabhängig von der kinetischen Betrachtung führt die Thermodynamik zu dem gleichen Ergebnis. Eine Mischung aus den

[1]) Für die Ermittlung des einem Molekül zur Verfügung stehenden Raumes hat das Eigenvolumen des gelösten Stoffes ebensowenig eine Bedeutung wie das Eigenvolumen der Moleküle des Lösungsmittels. [2]) T. J. Webb und C. H. Lindsley, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 874.

Alkohol	Konzentration Mol Alkohol/Liter	Gefrier-temperatur	Molare Erniedrigung	Molvolumen des Alkohols
CH_3OH	0·00906	−0·01705	1·882	40·47
	0·01696	−0·03166	1·867	
C_2H_5OH	0·00945	−0·01757	1·860	58·33
	0·01018	−0·01909	1·875	
$n\text{-}C_3H_7OH$	0·00919	−0·01702	1·852	74·76
	0·01468	−0·02721	1·854	
$n\text{-}C_4H_9OH$	0·01066	0·01985	1·862	91·47
	0·02002	0·03771	1·884	

Komponenten (1) und (2) ist thermodynamisch durch die Abnahme der freien Energie in der kondensierten Phase definiert. Bedeuten

$$f_1 = m_1 u_1 - T m_1 s_1$$
$$f_2 = m_2 u_2 - T m_2 s_2$$

(u = innere Energie, s = Entropie pro Mol)

die auf die Masseneinheit bezogenen Einzelbeträge der freien Energie der Komponenten vor der Mischung, dann folgt bei additivem Verhalten von Volumen und Energie nach dem PLANCKschen Idealprozeß[1]) für die freie Energie der Mischung:

$$F = m_1 u_1 + m_2 u_2 - T(m_1 s_1 + m_2 s_2) - RT(m_1 \ln n_1 + m_2 \ln n_2).$$

Das Glied

$$-RT m_1 \ln n_1 - RT m_2 \ln n_2$$

bedeutet die Änderung der freien Energie beim Mischen und trägt dem Umstand Rechnung, daß die Komponenten in der Mischung nicht einfach nebeneinander bestehen, sondern zu einer einheitlichen Mischung vereinigt sind. Die Änderung der freien Energie ist nur abhängig von der Konzentration, aber unabhängig vom Volumen.

Dieser Abnahme der freien Energie der Komponenten in der kondensierten Phase geht notwendigerweise zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes zwischen den Phasen eine Abnahme der freien Energie in der gasförmigen Phase parallel. Wegen des isotherm geleiteten Mischungsvorganges und der Unabhängigkeit des Sättigungsdruckes vom Volumen bleibt als einzige Möglichkeit einer Abnahme der freien Energie des Dampfes die Abnahme der Dampfdichte bestehen. Zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes zwischen den Phasen erniedrigt sich also der Dampfdruck. Wird der Dampf als

[1]) M. PLANCK, Thermodynamik, S. 233f, 6. Aufl. Leipzig und Berlin 1921.

ideales Gas betrachtet, so beträgt die Änderung der freien Energie in der Gasphase

$$-RTm_1(\ln p_1' - \ln p_1^0) - RTm_2(\ln p_2' - \ln p_2^0).$$

(p^0 = Sättigungsdruck der reinen Komponenten,
p' = Partialdruck der Komponenten in der Lösung)

Der Gleichgewichtszustand wird also beschrieben durch das RAOULTsche Gesetz:

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = n_2; \qquad \frac{\Delta p}{p_2^0} = n_1.$$

Eine Abhängigkeit der relativen Dampfdruckerniedrigung vom Molvolumen besteht also auch nach thermodynamischen Überlegungen nicht.

Nach diesen Ausführungen dürfte wohl keine Veranlassung mehr zu einem Mißverständnis der früheren Darlegungen bestehen, so daß sich eine weitere Diskussion erübrigt und die Meinungsverschiedenheit dem Urteil der Fachgenossen überlassen bleiben kann.

Herrn Prof. Dr. K. HESS sage ich für förderndes Interesse meinen besten Dank.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung HESS.

Die elektrische Leitfähigkeit der Uranoxyde.

Von

Karl Hauffe.

(Eingegangen am 20. 11. 40.)

In einer Strömungsapparatur wird die elektrische Leitfähigkeit von UO_2 und U_3O_8 im Temperaturgebiet von 800° bis 1000° C bei variierendem Sauerstoffdruck gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit ist im gemessenen Druckbereich in beiden Fällen praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck.

Das Energieinkrement ΔE der elektrischen Leitfähigkeit der U_3O_8-Phase im Temperaturgebiet von 700° bis 900° C wird zu 5 kcal errechnet.

1. Problemstellung.

Auf Grund der von B. Gudden[1]), C. Wagner und W. Schottky[2]) entwickelten Theorie der Fehlordnungserscheinungen in polaren Verbindungen und der hierdurch bedingten Platzwechselvorgänge an Halbleitern soll hier der elektrische Leitungsmechanismus am Beispiel der Uranoxyde studiert werden. Hierzu stehen im allgemeinen grundsätzlich folgende Möglichkeiten zur Verfügung. Erstens die von C. Wagner und Mitarbeitern besonders an den Oxyden angewandte Methode der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck[3]) und zum anderen die Methode der Hall-Effekt[4])- und Thermokraftmessung[5]). Bei den Oxyden, den soge-

[1]) B. Gudden, Ber. Phys. Medizin. Soz. Erlangen **62** (1930) 289. [2]) C. Wagner und W. Schottky, Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 163. C. Wagner, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband (1931) 177; (B) **22** (1933) 181. W. Schottky, Z. Elektrochem. **45** (1939) 33. [3]) Z. B. H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 59. H. H. v. Baumbach, H. Dünwald und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 226. H. Dünwald und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 212. H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199. C. Wagner und E. Koch, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 439. J. Gundermann, K. Hauffe und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 148. [4]) Vgl. u. a. W. Schottky und F. Waibel, Physik. Z. **34** (1933) 858; **36** (1935) 912. W. Hartmann, Z. Physik **102** (1936) 709. [5]) Vgl. u. a. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 195. G. Mönch, Ann. Physik [5] **26** (1936) 481.

nannten Elektronenleitern, können folgende drei Leitungsmechanismen beobachtet werden.

1. Elektronendefektleitung; hier nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffdruck zu, während der HALL-Effekt ein positives Vorzeichen ergibt (z. B. Cu_2O, FeO, CoO, NiO).

2. Elektronenüberschußleitung; hier nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffdruck ab, und der HALL-Effekt zeigt ein negatives Vorzeichen (z. B. ZnO, CdO).

3. Die Konzentration der Elektronendefektstellen ist gleich der der Elektronenüberschußstellen, und die elektrische Leitfähigkeit ist unabhängig vom Sauerstoffdruck (z. B. CuO, Fe_3O_4, Co_3O_4).

In der vorliegenden Arbeit sollte die elektrische Leitfähigkeit von UO_2 und U_3O_8 in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck im Temperaturgebiet zwischen 800° und 1000° C untersucht werden. Messungen in dieser Richtung liegen noch nicht vor. M. LE BLANC und H. SACHSE[1]) haben die spezifische elektrische Leitfähigkeit von UO_2- und U_3O_8-Pulvern bei jeweils unveränderter Gasatmosphäre zwischen 20° bis 500° C gemessen. P. GUILLERY[2]) hat nach einem Verfahren von A. VÖLKL[3]) die elektrische Leitfähigkeit von UO_3 bei 20° C zu 10^{-7} bis 10^{-8} $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ ermittelt. Ferner wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an Urandioxyd (UO_2) zwischen 20° und 160° C von W. MEYER[4]) und W. MEYER und H. NELDEN[5]) ausgeführt. In die einzelnen Proben wurde Sauerstoff bei 400° C eingetempert und nach Abschrecken der Widerstand bei 20° C gemessen. Infolge Sauerstoffaufnahme konnte eine Widerstandsverminderung des UO_2 beobachtet werden. Durch die benutzte Vorbehandlung wurde jedoch die Phasengrenze von UO_2 nach U_3O_8 überschritten. Somit können Aussagen über den Leitungsmechanismus von UO_2 auf Grund dieser Meßergebnisse nicht ohne weiteres gemacht werden (siehe hierzu Abschnitt 3).

Ferner wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit untersucht und eingehend diskutiert. W. HARTMANN[6]) versuchte den Leitungsmechanismus von UO_2 auf Grund von HALL-Effektmessungen zu deuten.

---

[1]) M. LE BLANC u. H. SACHSE, Ber. Sächs. Ges. **82** (1930) 153. [2]) P. GUILLERY, Ann. Physik [5] **14** (1932) 216. [3]) A. VÖLKL, Ann. Physik [5] **14** (1932) 193. [4]) W. MEYER, Z. Physik **85** (1933) 278. [5]) W. MEYER und H. NELDEN, Z. techn. Physik **12** (1937) 588. [6]) W. HARTMANN, Z. Physik **102** (1936) 709.

2. Versuchsanordnung.

Zur Leitfähigkeitsmessung lagen Uranoxyd-Sinterkörper vor[1], die bei hohen Temperaturen (1600° bis 1800° C) gesintert waren und an deren Enden Metallkappen von Molybdän aufgedampft waren. Auf diese Metallkappen wurden dünne Platindrähte aufgezwirbelt, die ihrerseits wieder mit dickeren Platindrähten verschweißt waren und zu den Meßsonden der Schaltung führten. Da hierdurch ein widerstandsfreier Kontakt des Meßobjekts mit den Platindrähten nicht erreicht werden konnte, wurde die elektrische Leitfähigkeit nach dem von H. H. v. Baumbach und C. Wagner[2]) angewandten Spannungsabgriffverfahren gemessen. In dieser Anordnung spielen Übergangswiderstände zwischen dem Uranoxyd-Sinterkörper und dem Ableitungsdraht keine Rolle. Obwohl noch keine Überführungsmessungen an Uranoxyden vorliegen, die eine Übersicht der Stromleitungsanteile der Elektronen und Ionen vermitteln, können wir auf Grund der bisherigen Erfahrungen an anderen Oxyden die Uranoxyde als praktisch reine Elektronenleiter ansehen und die Leitfähigkeitsmessungen mit Gleichstrom ausführen.

Zwecks Vermeidung von Thermoeffekten wurde das Reaktionsgefäß mit der Meßprobe in einen Metallblock (Sicromal) gebracht, der auch bei 1000° C keinen nennenswerten Temperaturunterschied aufkommen ließ. Die Temperatur des Ofens selbst konnte mittels Eisen—Wasserstoff-Lampen und Handregulierung auf ±1° genau konstant gehalten werden und wurde in einer Kompensationsschaltung gemessen. Die Einstellung des jeweiligen Gasdruckes geschah in einer Strömungsapparatur, in welcher der Gesamtdruck von 760 mm *Hg* bis etwa 10^{-4} mm *Hg* variiert werden konnte[3]).

Die Messungen wurden an zwei Uranoxyd-Sinterkörpern ausgeführt.

3. Versuchsergebnisse und Auswertung.

Auf Grund einer überschlagsmäßigen Berechnung des Gleichgewichtsdruckes der UO_2/U-Phase bei 1000° C aus der Bildungswärme des Vorganges $U + O_2 = UO_2$ unter Verwendung der Nernstschen Näherungsformel konnte die elektrische Leitfähigkeit der UO_2-Phase

[1]) Für die freundliche Überlassung von Uranoxydpreßkörpern sei auch an dieser Stelle der Osram-Gesellschaft bestens gedankt. [2]) H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199. [3]) J. Gundermann, K. Hauffe und C. Wagner, loc. cit.

ohne weiteres in einem H_2/H_2O-Puffergemisch gemessen werden[1]. Durch das Gleichgewicht

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$$

ist der Sauerstoffdruck bestimmt zu

$$p_{O_2} = K_p \cdot (p_{H_2O}/p_{H_2})^2.$$

Durch Interpolation bzw. Extrapolation bekannter Meßdaten wurde die Gleichgewichtskonstante K_p als Funktion der Temperatur erhalten. Um geeignete H_2/H_2O-Puffergemische herzustellen, mittels deren man den Sauerstoffdruck von $7 \cdot 10^{-18}$ bis $7 \cdot 10^{-22}$ Atm. bei 1046° C variieren konnte, wurde gereinigter und getrockneter Wasserstoff durch Schwefelsäurelösungen von verschiedenem Prozentgehalt an Schwefelsäure durchgeleitet. Die Wasserdampfdrucke betrugen jeweils 18, 2·4 und 0·17 mm Hg bei 760 mm Wasserstoffdruck. Die elektrische Leitfähigkeit von UO_2 wurde bei 1046° C gemessen. Zwecks Herstellung der UO_2-Phase wurde vor Beginn der Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Uranoxyd-Sinterkörper 24 bis 48 Stunden in einem H_2O/H_2-Puffergemisch bei 900° C erhitzt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der UO_2-Phase vom Sauerstoffdruck bei 1046° C. (Der Sinterkörper hatte eine Länge bis zu den Drahtsonden von 48 mm bei einer Gesamtlänge von 55 mm und einem Durchmesser von 1·22 mm. Sein Gewicht betrug 0·4063 g.)

$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	p_{O_2} in Atm.	W in Ω	$\frac{1}{W} \cdot 10^{+3}$
$2·4 \cdot 10^{-2}$	$7·4 \cdot 10^{-18}$	463	2·16
$2·2 \cdot 10^{-4}$	$6·6 \cdot 10^{-22}$	522	1·91
$2·4 \cdot 10^{-2}$	$7·4 \cdot 10^{-18}$	460	2·18
$3·2 \cdot 10^{-3}$	$1·3 \cdot 10^{-19}$	494	2·02
$2·4 \cdot 10^{-2}$	$7·4 \cdot 10^{-18}$	456	2·19
$2·2 \cdot 10^{-4}$	$6·6 \cdot 10^{-22}$	518	1·93
$3·2 \cdot 10^{-3}$	$1·3 \cdot 10^{-19}$	495	2·02
$2·4 \cdot 10^{-2}$	$7·4 \cdot 10^{-18}$	460	2·18

Läge in UO_2 ausschließlich eine Elektronendefektleitung vor, so könnte man unter Annahme von Leerstellen im Uranteilgitter der UO_2-Phase bei Sauerstoffüberschuß folgenden Vorgang in Anlehnung an die Schreibweise von C. Wagner[2]) formulieren:

$$O_2\,(\text{Gas}) + 4\,e^-\,(\text{g}) + U^{4+}\,(\text{g}) \rightleftarrows UO_2\,(\text{g}) + 4\,\square\,e^- + \square\,(U^{4+}). \quad (1)$$

[1]) H. Zeise, Z. Elektrochem. **43** (1937) 704. A. R. Gordon, J. chem. Physics **1** (1933) 308; **2** (1934) 65, 549. W. Siegel, Z. physik. Chem. **87** (1914) 659.

[2]) H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 59; vgl. dort weitere Literatur.

Hierin bedeutet das Symbol □ der leere Platz gegenüber dem ungestörten Gitter. Durch ein nachgesetztes g bezeichnet man ein Ion auf regulärem Gitterplatz bzw. ein regulär gebundenes Elektron. Unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und Beachtung der Elektroneutralität wird schließlich folgende Beziehung der elektrischen Leitfähigkeit zum Sauerstoffdruck erwartet:

$$\varkappa = [\square\, e^-] \cdot \text{const} = p_{O_2}^{1/5} \cdot \text{const}'. \qquad (2)$$

D. h. bei einer ausschließlichen Elektronendefektleitung muß die elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ proportional der fünften Wurzel des Sauerstoffdruckes sein; oder, was dasselbe bedeutet, bei einer Änderung des Sauerstoffdruckes um eine Zehnerpotenz müßte eine Leitfähigkeitssteigerung von 60% eintreten. Gefunden wurde aber nur ein Leitfähigkeitsanstieg von 3 bis 4% (siehe Tabelle 1). Die elektrische Leitfähigkeit ist also praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck. Es scheinen demnach in der UO_2-Phase die gleichen Leitfähigkeitsverhältnisse vorzuliegen wie beim CuO, wo der Elektronendefektleitungsanteil praktisch gleich dem Leitungsanteil der Elektronenüberschußstellen ist.

Die am UO_2 gemachten Beobachtungen, bei welchem die elektrische Leitfähigkeit schwach mit zunehmendem Sauerstoffdruck ansteigt, stehen nicht im Widerspruch mit den HALL-Effektmessungen von W. HARTMANN[1]). Ein unmittelbarer Vergleich kann infolge der verschiedenen Versuchsbedingungen nicht erfolgen. Durch überschlagsmäßige Berechnung der Beweglichkeiten der Elektronen im UO_2 auf Grund der Beziehung Beweglichkeit des Elektrons = HALL-Konstante × elektrische Leitfähigkeit diskutiert jedoch auch W. HARTMANN die Möglichkeit einer erheblichen Elektronenüberschußleitung.

Im Anschluß hieran wurde die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ der U_3O_8-Phase in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 890° C untersucht. Es wurde bei variierenden Drucken von $p_{O_2} = 1$ Atm. bis herab zu $8{,}3 \cdot 10^{-5}$ Atm. gemessen. Hierbei wurde in keinem Fall das Existenzgebiet der U_3O_8-Phase unter- bzw. überschritten. Denn nach Angaben von G. TAMMANN und W. ROSENTHAL[2]) beginnt sich UO_3 an der Luft schon bei 670° C zu zersetzen. Nach H. N. MCCOY und G. C. ASHMAN[3]) entsprechen die durch Zer-

---

[1]) W. HARTMANN, loc. cit. [2]) G. TAMMANN und W. ROSENTHAL, Z. anorg. allg. Chem. **156** (1926) 20. [3]) H. N. MCCOY und G. C. ASHMAN, Amer. J. Sci. [4] **26** (1908) 522.

setzung von UO_3 und Oxydation von UO_2 bei 700° C erhaltenen Produkte genau der Zusammensetzung von U_3O_8[1]). Auch bei den angewandten tiefen Drucken von $p_{O_2} = 8{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ Atm. wurde der Gleichgewichtsdruck zwischen U_3O_8 und UO_2 nicht erreicht. Dieser ergab sich durch Extrapolation von Meßdaten nach W. BILTZ und H. MÜLLER[2]) zu $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ Atm. für 900° C.

Auch hier wurde vor Beginn der Messungen zwecks Herstellung einer definierten U_3O_8-Phase die Uranoxydprobe 24 bis 48 Stunden in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck bei 900° C behandelt.

Die elektrische Leitfähigkeit der U_3O_8-Phase hatte einen irreversiblen Gang und zeigte innerhalb von 15 Tagen bei 890° C in einer Sauerstoffatmosphäre von 760 mm *Hg* eine Zunahme von 25%. Größenordnungsmäßig wurden die gleichen Ergebnisse auch bei kleineren Sauerstoffdrucken erhalten. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache konnte bei einer Verminderung des Sauerstoffdruckes um drei Zehnerpotenzen eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von kleiner als 10% beobachtet werden. Trotz Fehlens einer quantitativen Versuchsauswertung kann jedoch auch hier im wesentlichen die elektrische Leitfähigkeit als unabhängig vom Sauerstoffdruck angesehen werden und der elektrische Leitungsmechanismus der U_3O_8-Phase analog demjenigen der Fe_3O_4-, CuO- und UO_2-Phase vermutet werden.

Der Leitungsmechanismus der UO_2- und U_3O_8-Phase konnte auch an der zweiten Probe bestätigt werden, obwohl die Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeit aus unbekannten Gründen nicht übereinstimmten. Der Unterschied in den Absolutwerten betrug etwa 50%.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von U_3O_8 bei $p_{O_2} = 1$ Atm. (Dimension der Probe wie in Tabelle 1.)

$T°$ abs.	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	W in Ω	$\log \frac{1}{W}$
1163	0·860	117	0·932—3
1073	0·931	141	0·851—3
968	1·032	199	0·701—3
1073	0·931	140	0·854—3
1163	0·860	109	0·962—3

In Tabelle 2 ist die elektrische Leitfähigkeit der U_3O_8-Phase in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Sauerstoffdruck von

[1]) Vgl. ferner W. BILTZ und H. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927) 257.

[2]) W. BILTZ und H. MÜLLER, loc. cit.

1 Atm. dargestellt. Zwischen $\log 1/W$ und $1/T$ besteht eine lineare Abhängigkeit. Macht man für die Temperaturfunktion der Leitfähigkeit $\varkappa$ den bekannten Ansatz

$$\varkappa = \text{const} \cdot e^{-\Delta E/RT},$$

so erhält man für das Energieinkrement $\Delta E \sim 5$ kcal. Für die Deutung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei konstantem Sauerstoffdruck sei auf die Arbeit von H. DÜNWALD und C. WAGNER[1]) verwiesen.

Für zahlreiche Diskussionen und wertvolle Ratschläge möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. CARL WAGNER meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

[1]) H. DÜNWALD und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 212. H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 59.

Darmstadt, Institut für anorg. und physik. Chemie der Techn. Hochschule.

Messungen über die VAN DER WAALSsche Adsorption von Gasen (N_2, Ar, CO, CH_4, H_2O, D_2O usw.) an Glasplatten.

Von

A. van Itterbeek und **W. Vereycken.**

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 11. 40.)

Adsorptionsisothermen wurden bestimmt für Ar, N_2, CO, CH_4 und O_2 im Temperaturgebiet des flüssigen Sauerstoffes, ebenso für CS_2 und Aceton zwischen 294° K und 213° K, und schließlich für H_2O und D_2O zwischen 45° C und 0° C. Ebenfalls wurden Messungen mit konstanter Füllung von H_2O und D_2O zwischen Zimmertemperatur und ungefähr 350° C ausgeführt.

Im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck von derselben Größe ist wie der Sättigungsdruck, haben wir stark ansteigende Kurven festgestellt, welche einen Biegungspunkt besitzen. Dieser Biegungspunkt liegt an der Stelle, wo sich eine zweite monomolekulare Adsorptionsschicht ausbildet. Im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck klein ist gegenüber dem Sättigungsdruck, bildet sich nur eine einzige monomolekulare Adsorptionsschicht, und hier kann man die gefundenen Adsorptionsisothermen analytisch mit Hilfe der LANGMUIRschen Gleichung darstellen. Vor kurzem ist von BRUNAUER, EMMETT und TELLER eine Verallgemeinerung der LANGMUIRschen Theorie erschienen, wobei sie den Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Molekeln des Adsorbens in Rechnung setzen. Unsere experimentellen Ergebnisse für die zwei Druckgebiete sind vollkommen in Übereinstimmung mit der Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER. Eine Ausnahme bilden aber unsere Messungen über Sauerstoff. Diese Messungen sind in Übereinstimmung mit der Theorie von ZEISE. Im Gegensatz zu der LANGMUIRschen Theorie, die annimmt, daß jede Molekel von einer einzigen Adsorptionsstelle festgehalten wird, wird von ZEISE angenommen, daß für gewisse Molekeln, z. B. O_2, zwei Adsorptionsstellen notwendig sind, um eine Molekel festzuhalten.

Bei unseren Messungen mit konstanter Füllung von H_2O und D_2O haben wir beobachtet, daß ab etwa 180° C keine Adsorption mehr stattfindet (wir haben gemessen bis 350° C). Also findet sich von einer aktiven Adsorption keine Spur. Ebenfalls haben wir für Wasserstoff und Sauerstoff bei diesen hohen Temperaturen keine Adsorption feststellen können.

1. Einleitung.

Vor einigen Jahren wurden in unserem Laboratorium Messungen ausgeführt über die Adsorption von Sauerstoff an Glasplättchen bei Temperaturen von flüssigem Sauerstoff[1]). Es wurde damals festgestellt, daß die Isothermen analytisch dargestellt werden können

[1]) A. VAN ITTERBEEK und W. VAN DINGENEN, Physica 8 (1937) 631.

mit Hilfe einer einfachen Formel, welche von ZEISE[1]) bestätigt ist. Es ist auch ZEISE gelungen, seine Formel theoretisch zu deuten, indem er annahm, daß jede adsorbierte Molekel von zwei Adsorptionsstellen festgehalten wird. Wie man weiß, geht die LANGMUIRsche Theorie davon aus, daß jede Molekel durch eine einzige Adsorptionsstelle festgehalten wird. Weiter nimmt ZEISE wie LANGMUIR an, daß die Adsorptionsstellen gesättigt sind, so daß sich keine zweite monomolekulare Schicht bilden kann. Vor kurzem ist nun von BRUNAUER, EMMETT und TELLER[2]) eine Verallgemeinerung der LANGMUIRschen Theorie erschienen. Sie nehmen dabei an, daß sich unter dem Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte der Molekeln des Adsorbats mehrere Molekularschichten bilden können. Diese Erscheinung tritt hervor in dem Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck von derselben Größe ist als der Sättigungsdruck. Für kleine Drucke ist der Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte schwach, und es bildet sich nur eine einzige monomolekulare Adsorptionsschicht. In diesem Druckgebiet stimmt ihre analytische Form für die Isothermen formell mit der LANGMUIRschen Gleichung überein.

Anschließend an unsere früheren Messungen und in Beziehung auf die obenerwähnten Theorien haben wir nun die VAN DER WAALSsche Adsorption an Glas systematisch untersucht. Wir haben also die Adsorption von O_2, Ar, N_2, CO, CH_4 gemessen im Temperaturgebiet des flüssigen Sauerstoffes. Wir haben ebenfalls Messungen ausgeführt an CS_2 und Aceton zwischen etwa 300° und 190° K.

Ausgehend von der Diskussion unserer jetzigen Messungen haben wir folgendes schließen können. Die experimentellen Ergebnisse sind vollkommen in Übereinstimmung mit der Theorie von mehreren Molekularschichten. Für O_2 scheint die Adsorption pro Adsorptionsstelle schwächer zu sein als für die anderen Gase (eine Sauerstoffmolekel wird festgehalten von zwei Adsorptionsstellen). Andererseits scheint die Anzahl der Adsorptionsstellen für O_2 größer als für N_2 und Ar. Jede von diesen beiden Molekeln wird nur von einer einzigen Adsorptionsstelle festgehalten.

Einen interessanten Fall, auch in Beziehung zur Praxis, bilden unsere Messungen über H_2O und D_2O. Isothermenmessungen wurden angestellt bei 315°, 291° und 271° K. Schließlich wurden von jedem

[1]) H. ZEISE, Z. physik. Chem. **136** (1928) 385. [2]) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 309.

der beiden Dämpfe Messungen mit konstanter Füllung bis etwa 350° C hinauf ausgeführt. Hierbei haben wir festgestellt, daß ab 180° C keine Adsorption mehr stattfindet. Von der Existenz einer aktiven Adsorption ist überhaupt keine Rede.

Messungen wurden ebenfalls ausgeführt über die Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff bei höheren Temperaturen (bis 350° C). Auch bei diesen Gasen findet keine aktive Adsorption statt.

2. Die Meßapparatur.

Die Meßapparatur, welche in Abb. 1 wiedergegeben ist, ist dieselbe, welche bei unseren früheren Messungen über Sauerstoff benutzt wurde. Wegen der Einzelheiten derselben verweisen wir auf unsere frühere Mitteilung. Für die Messungen an H_2O- und D_2O-Dampf wurde der Apparat ein wenig geändert. Die Druckmessungen

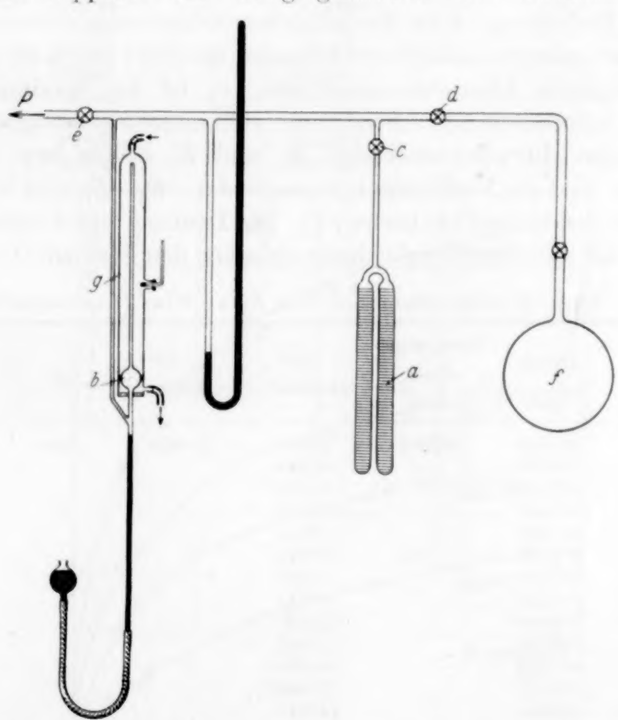


Abb. 1. Meßapparatur für die Bestimmung von Gasadsorption an Glasplättchen. *a* Glasrohr mit 1000 Glasplättchen von je 2 cm Durchmesser und Glasstäbchen in *V*-Form. *b* MacLeod-Manometer. *c*, *d* und *e* Hähne. *f* Vorratsgefäß für das Versuchsgas. *g* Mantelförmiges Gefäß.

geschahen mit Hilfe eines MacLeod-Manometers, dessen Quecksilbergefäß, ebenso wie die Meßkapillare, durch einen Dampfmantel auf 100° gehalten wird.

Die gesamte Adsorptionsoberfläche beträgt wie bei unseren früheren Messungen 1·21 m². Auch die Ausführung der Messungen ist dieselbe wie in unserer früheren Arbeit.

3. Die Messungen.

I. Messungen im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck klein ist gegenüber dem Kondensationsdruck. Messungen an N_2, Ar, CO und O_2. Die Ergebnisse dieser Messungen sind zusammengestellt in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 und graphisch dargestellt in den Abb. 2 bis 5. Die Buchstaben v, v_m, C und $E_a - E_f$ haben, wie aus den Formeln (3) bis (5) hervorgeht (siehe § 4), die folgende Bedeutung: v ist das adsorbierte Gasvolumen pro cm², das gemessene gesamte adsorbierte Volumen dividiert durch die gesamte makroskopische Adsorptionsoberfläche. v_m ist das maximal adsorbierbare Volumen entsprechend einer vollkommen gesättigten monomolekularen Adsorptionsschicht. E_a und E_f stellen bzw. die Adsorptions- und die Verflüssigungsenergie dar. $E_a - E_f$ wird berechnet mit Hilfe der Formel (4) (siehe § 4). Die Deutung der Konstanten k_1 und k_2 folgt aus einer Vergleichung zwischen den Formeln (1) und (3).

Tabelle 1. Adsorptionsisothermen von N_2 an Glas (Langmuirsche Form).

T° K	Druck mm	Sättigungs-druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
90·22	0·0395	2759·5	3·405	25·239	5704	1550
	0·0777		4·395			
	0·1089		5·032			
	0·1185		5·572			
	0·1526		5·913			
	0·1626		6·905			
	0·2235		7·712			
	0·3323		9·241			
	0·4418		12·130			
	0·4545		11·803			
	0·5763		12·530[1])			
	0·6522		12·500[1])			
	0·6681		14·047			
	0·7998		15·490			
	0·8363		16·190			
	0·9395		17·371			
	1·0386		18·302			

[1]) Desorptionspunkt.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$T°$ K	Druck mm	Sättigungsdruck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
80·12	0·1003	1070	10·093	27·842	5815	1381
	0·1299		12·181			
	0·2785		14·778			
	0·6101		21·398			
	0·6469		21·754			
	0·9036		23·792			
	1·0178		24·456			
74·82	0·0971	561·3	15·234	33·635	4253	1244
	0·4006		22·494			
	0·5335		26·234			
	0·6937		28·198			
	0·8395		30·615			
67·65	0·0972	188·0	23·741	49·570	1303	965
	0·3784		34·332			
	0·5342		38·204			
	0·6947		43·082			
	0·8441		43·402			
	0·5741		38·242[1]			
	0·3899		34·881[1]			
	0·2656		31·907[1]			
	0·1863		26·823[1]			

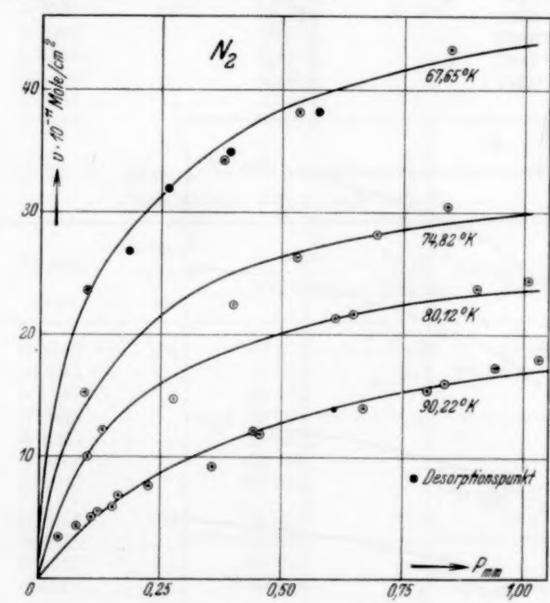


Abb. 2. Adsorptionsisothermen von N_2 an Glas.

[1]) Desorptionspunkt.

geschahen mit Hilfe eines MacLeod-Manometers, dessen Quecksilbergefäß, ebenso wie die Meßkapillare, durch einen Dampfmantel auf 100° gehalten wird.

Die gesamte Adsorptionsoberfläche beträgt wie bei unseren früheren Messungen 1·21 m². Auch die Ausführung der Messungen ist dieselbe wie in unserer früheren Arbeit.

3. Die Messungen.

I. Messungen im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck klein ist gegenüber dem Kondensationsdruck. Messungen an N_2, Ar, CO und O_2. Die Ergebnisse dieser Messungen sind zusammengestellt in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 und graphisch dargestellt in den Abb. 2 bis 5. Die Buchstaben v, v_m, C und $E_a - E_f$ haben, wie aus den Formeln (3) bis (5) hervorgeht (siehe § 4), die folgende Bedeutung: v ist das adsorbierte Gasvolumen pro cm², das gemessene gesamte adsorbierte Volumen dividiert durch die gesamte makroskopische Adsorptionsoberfläche. v_m ist das maximal adsorbierbare Volumen entsprechend einer vollkommen gesättigten monomolekularen Adsorptionsschicht. E_a und E_f stellen bzw. die Adsorptions- und die Verflüssigungsenergie dar. $E_a - E_f$ wird berechnet mit Hilfe der Formel (4) (siehe § 4). Die Deutung der Konstanten k_1 und k_2 folgt aus einer Vergleichung zwischen den Formeln (1) und (3).

Tabelle 1. Adsorptionsisothermen von N_2 an Glas (Langmuirsche Form).

T° K	Druck mm	Sättigungsdruck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
90·22	0·0395	2759·5	3·405	25·239	5704	1550
	0·0777		4·395			
	0·1089		5·032			
	0·1185		5·572			
	0·1526		5·913			
	0·1626		6·905			
	0·2235		7·712			
	0·3323		9·241			
	0·4418		12·130			
	0·4545		11·803			
	0·5763		12·530[1])			
	0·6522		12·500[1])			
	0·6681		14·047			
	0·7998		15·490			
	0·8363		16·190			
	0·9395		17·371			
	1·0386		18·302			

[1]) Desorptionspunkt.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$T°$ K	Druck mm	Sättigungsdruck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
80·12	0·1003	1070	10·093	27·842	5815	1381
	0·1299		12·181			
	0·2785		14·778			
	0·6101		21·398			
	0·6469		21·754			
	0·9036		23·792			
	1·0178		24·456			
74·82	0·0971	561·3	15·234	33·635	4253	1244
	0·4006		22·494			
	0·5335		26·234			
	0·6937		28·198			
	0·8395		30·615			
67·65	0·0972	188·0	23·741	49·570	1303	965
	0·3784		34·332			
	0·5342		38·204			
	0·6947		43·082			
	0·8441		43·402			
	0·5741		38·242[1]			
	0·3899		34·881[1]			
	0·2656		31·907[1]			
	0·1863		26·823[1]			

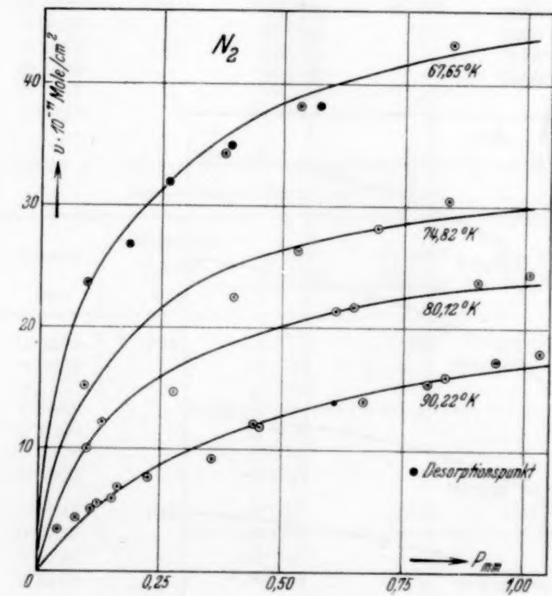


Abb. 2. Adsorptionsisothermen von N_2 an Glas.

[1]) Desorptionspunkt.

Tabelle 2. Adsorptionsisothermen von Ar an Glas (LANGMUIRsche Form).

$T°$ K	Druck mm	Sättigungs-druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
90·12	0·0322	1015	1·589	17·790	1938	1357
	0·0813		2·259			
	0·1448		3·865			
	0·3636		7·025			
	0·5871		9·210			
	0·7857		10·985			
79·37	0·0645	270	6·903	23·428	1313	1133
	0·2547		12·655			
	0·4577		16·111			
	0·7536		18·663			
	0·9065		20·083			
72·20	0·0457	73	8·196	38·661	375	851
	0·1345		16·493			
	0·2935		23·304			
	0·4686		26·530			
	0·6252		29·143			
	0·8244		33·171			
	0·9794		32·012			
67·65	0·0444	38	15·698	46·304	301	768
	0·1619		26·014			
	0·3131		32·329			
	0·5520		36·025			
	0·6953		39·170			
	0·8417		41·091			
	0·9587		39·208			

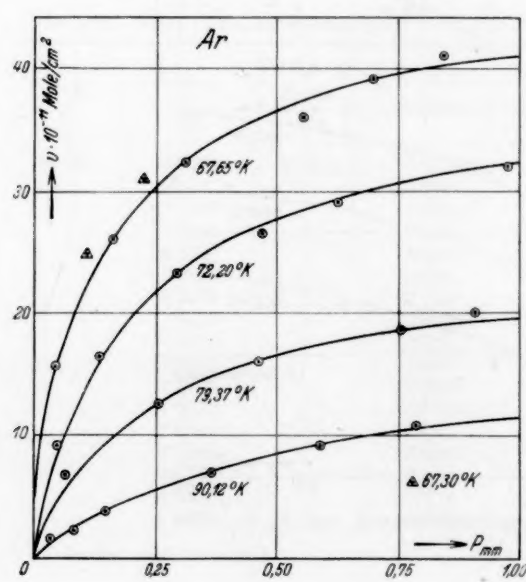


Abb. 3. Adsorptionsisothermen von Ar an Glas.

Tabelle 3. Adsorptionsisothermen von CO an Glas (LANGMUIRsche Form).

T° K	Druck mm	Sättigungs-druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
90·20	0·0254	1854	5·839	17·083	19827	1775
	0·0324		6·776			
	0·1325		11·416			
	0·1529		10·800			
	0·3734		14·378			
	0·5864		15·012			
	0·8023		15·450			
79·90	0·1093	660	18·449	30·359	9353	1453
	0·2460		23·956			
	0·4604		24·948			
	0·6716		27·473			
	0·9003		28·008			
72·92	0·0143	250	14·766	38·360	4727	1227
	0·0672		22·671			
	0·1430		26·458			
	0·2517		30·824			
	0·4246		33·653			
	0·6532		36·059			
	0·8407		35·712			
67·30	0·1022	110	36·688	57·280	1812	696
	0·2096		42·871			
	0·3835		49·186			
	0·5409		51·611			
	0·7331		52·554			
	0·9934		53·845			

Tabelle 4. Adsorptionsisothermen von O_2 an Glas (analytische Form nach ZEISE).

T° K	Druck mm	Sättigungs-druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	$k_1 \cdot 10^{19}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	k_2
90·17	0·0259	764	8·877	1·197	34·605	2·075
	0·0653		11·929			
	0·1757		16·127			
	0·2665		19·267			
	0·4020		21·926			
	0·5978		25·753			
	0·8376		29·050			
79·02	0·0542	192	21·420	2·442	49·410	3·493
	0·0938		24·573			
	0·1757		29·247			
	0·3518		36·703			
67·25	0·0422	26·3	25·205	11·099	105·451	1·445
	0·1900		38·805			
	0·2140		51·200			

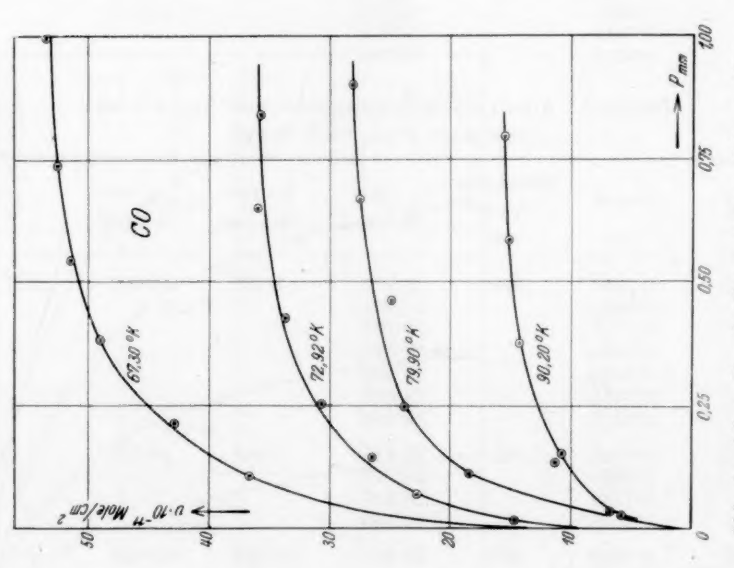


Abb. 4. Adsorptionsisothermen von CO an Glas.

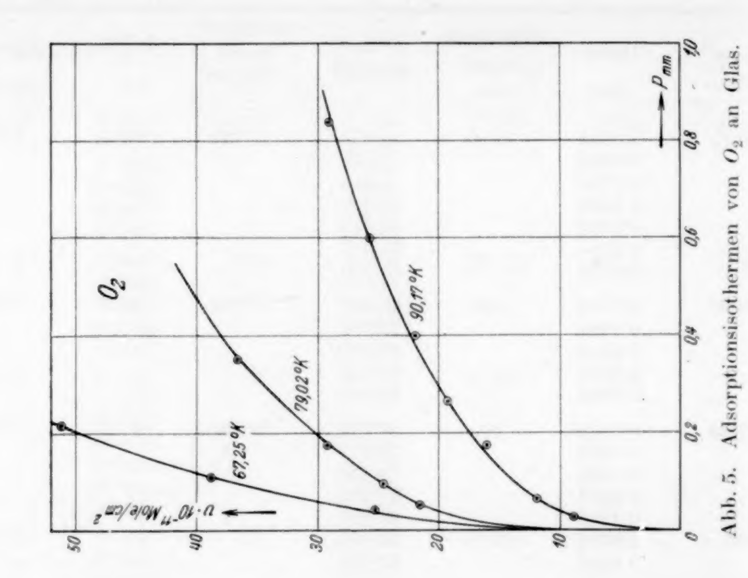


Abb. 5. Adsorptionsisothermen von O_2 an Glas.

II. Messungen im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck von derselben Größe ist wie der Sättigungsdruck. Messungen an CH_4, C_3H_6O und CS_2. Die experimentellen Ergebnisse für diese Gase sind zusammengestellt in den Tabellen 5, 6 und 7 und graphisch dargestellt in den Abb. 6, 7 und 8.

Tabelle 5. Adsorptionsisothermen von CH_4 an Glas.

T ° K	Druck mm	Sättigungsdruck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
90·17	0·0208	90·00	10·389	38·157	823·7	1204
	0·0211		9·998			
	0·0668		15·751			
	0·1233		20·207			
	0·2275		25·261		$n = 1$	
	0·4077		29·311			
	0·5489		30·920[1]			
	0·6749		32·841			
	0·9021		34·369			
79·95	0·0113	61·00	19·354	66·317	932·0	1073
	0·0459		29·634			
	0·0906		36·209			
	0·1479		40·473			
	0·3445		50·017		$n = 1$	
	0·6347		57·466			
	0·9520		64·759			
	1·1848		67·830			
72·90	0·0027	51·50	19·182	100·66	537·0	912
	0·0222		36·466			
	0·0769		51·020			
	0·2003		64·345			
	0·3656		75·843		$n = 1$	
	0·5886		86·429			
	0·8192		92·616			
67·50	0·0649	0·88	71·406	103·90	14·2	356
	0·1529		89·935			
	0·2654		106·091			
	0·4330		125·002		$n = 2$	
	0·7393		168·426			
	0·8684		296·407			

[1]) Desorptionspunkt.

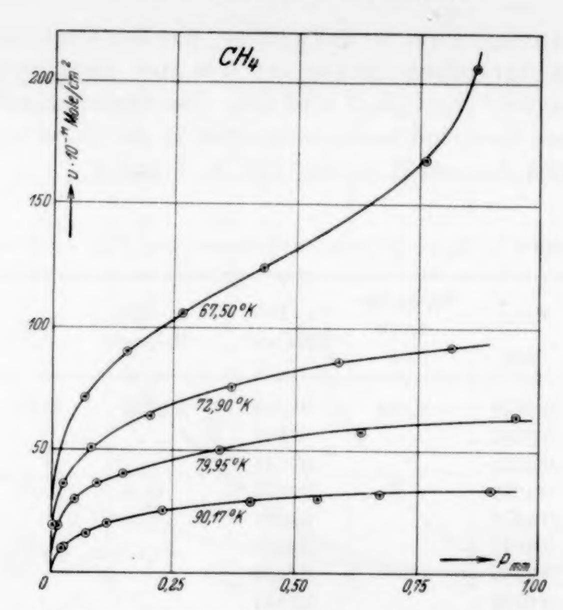


Abb. 6. Adsorptionsisothermen von CH_4 an Glas.

Tabelle 6. Adsorptionsisothermen von C_3H_6O an Glas.

$T°$ K	Druck mm	Sättigungs-druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
294·64	0·0670	190·0	5·982	12·775	2399	4553
	0·1676		8·664			
	0·2797		9·469	$n = 1$		
	0·4715		11·260			
	0·9435		12·541			
243·14	0·0180	11·2	12·476	30·786	108·6	2267
	0·1524		19·826			
	0·3146		23·169			
	0·6861		26·628	$n = 1$		
	0·9529		27·821			
223·14	0·0572	2·4	20·908	33·778	84·6	1970
	0·1458		26·948			
	0·2960		33·686	$n = 6$		
	0·4990		40·548			
	0·9045		58·913			
213·14	0·0589	0·91	27·889	30·414	87·7	1896
	0·1757		35·933			
	0·3228		44·936	$n = 7$		
	0·6685		81·531			
	0·8274		125·633			

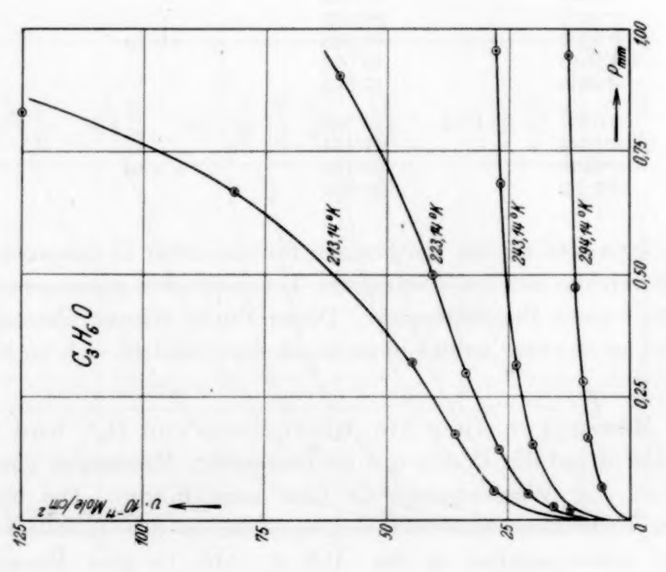


Abb. 7. Adsorptionsisothermen von C_3H_6O an Glas.

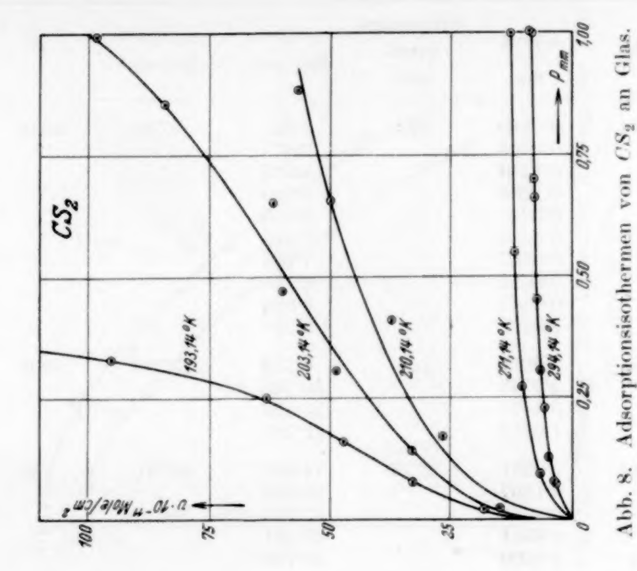


Abb. 8. Adsorptionsisothermen von CS_2 an Glas.

Tabelle 7. Adsorptionsisothermen von CS_2 an Glas.

T ° K	Druck mm	Sättigungs-druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	C	$E_a - E$ cal/Mol
294·04	0·0740	323	3·345	9·599	2388	4549
	0·0754		3·671			
	0·1249		4·723			
	0·2264		5·608			
	0·3040		6·600			
	0·4486		7·244		$n = 1$	
	0·6587		7·984			
	0·6953		8·131			
	0·9948		8·036			
	1·0212		8·731			
273·14	0·0914	127	6·733	13·559	1906	4103
	0·2703		10·286			
	0·5477		11·822		$n = 1$	
	1·0157		12·791			
210·14	0·0231	2·78	14·897	39·310	36	1498
	0·1697		26·605			
	0·4084		37·324			
	0·6541		49·981		$n = \infty$	
	0·8809		56·782			
203·14	0·0193	1·6	18·325	39·853	33	1412
	0·1388		33·197			
	0·3061		48·663			
	0·4676		59·560			
	0·6501		61·663		$n = \infty$	
	0·8515		84·079			
	0·9908		97·953			
193·14	0·0767	0·51	32·724	32·163	38	1396
	0·1584		47·134			
	0·2496		63·164		$n = \infty$	
	0·3283		95·199			

Im Gegensatz zu den Isothermen für die unter II besprochenen Gase besitzen die bei den niedrigsten Temperaturen gemessenen der Abb. 6 bis 8 einen Biegungspunkt. Dieser Punkt stimmt überein mit der Stelle, an der eine zweite monomolekulare Schicht sich zu bilden anfängt.

III. Messungen über die Adsorption von H_2O und D_2O. Mit Rücksicht auf die Praxis war es interessant, Messungen über die Adsorption von Wasserdampf an Glas auszuführen. Die experimentellen Ergebnisse sind zusammengestellt in der Tabelle 8 und graphisch wiedergegeben in der Abb. 9. Abb. 10 gibt Messungen mit konstanter Füllung für H_2O und D_2O. Wie aus ihr hervorgeht,

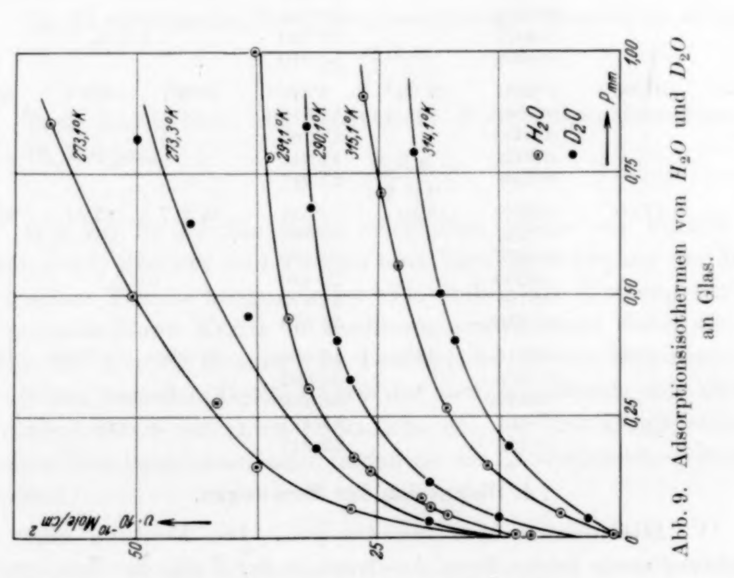


Abb. 9. Adsorptionsisothermen von H_2O und D_2O an Glas.

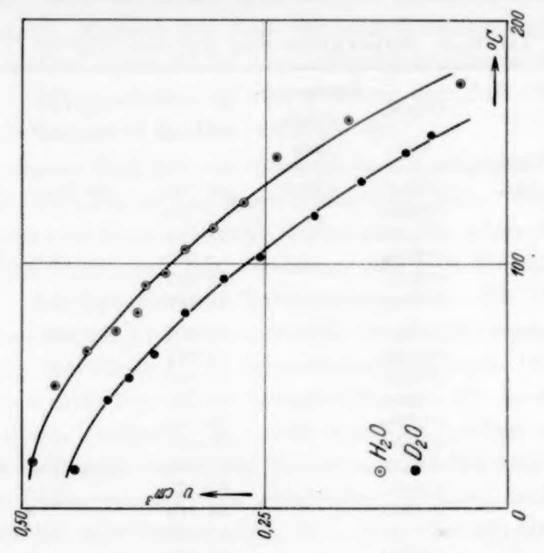


Abb. 10. Messungen mit konstanter Füllung von H_2O und D_2O an Glas.

hört die Adsorption bei ungefähr 180° C völlig auf. Für die Praxis ist diese Feststellung von einem gewissen Interesse.

Tabelle 8. Adsorption von H_2O und D_2O an Glas.

Gase	t° C	Druck mm	Sättigungs-druck mm	$v \cdot 10^{10}$ Mol/cm²	$v_m \cdot 10^{10}$ Mol/cm²	C	$E_a - E_l$ cal/Mol
H_2O	42·00	0·0047	61·73	0·773	30·242	343·7	3661
		0·0461		6·196			
		0·1460		13·588			
		0·2650		18·055	$n=1$		
		0·5575		22·897			
		0·9056		26·662			
	18·00	< 0·0025	15·477	9·298	39·469	238·5	3170
		0·0050		10·854			
		0·0450		17·930			
		0·0600		19·733			
		0·0750		20·535			
		0·1350		25·893			
		0·1624		27·692	$n=1$		
		0·3070		32·221			
		0·4503		34·219			
		0·7818		36·265			
		1·0349		37·888			
	0·00	0·0575	4·579	27·928	49·213	87·0	2427
		0·1450		37·568			
		0·2765		41·873			
		0·4977		50·520	$n=\infty$		
		0·8532		58·910			
D_2O	41·00	0·0361	47·00	3·370	28·637	173·7	3222
		0·1864		11·678			
		0·4050		17·165			
		0·5024		18·611	$n=1$		
		0·7908		21·341			
	17·00	0·0389	12·80	12·551	36·317	135·1	2831
		0·1125		19·755			
		0·3252		28·130			
		0·4050		29·440	$n=1$		
		0·6791		31·879			
		0·8453		32·670			
	0·20	0·0316	3·90	19·895	39·308	72·60	2311
		0·1856		31·662			
		0·4542		38·469			
		0·6497		44·411	$n=\infty$		
		0·8222		49·927			

4. Diskussion der Messungen.

IV. Diskussion der Messungen. Die Deutung einer Adsorptionstheorie findet ihren Ausdruck in der Form der Adsorptionsisothermen. Wir haben daher durch Berechnung festgestellt, welche

analytische Form am besten mit unseren experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Wie wir in der Einleitung erwähnten, kommen zwei Fälle in Betracht. Erstens der Fall, daß die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte schwach ist (der Gleichgewichtsdruck ist klein gegenüber dem Sättigungsdruck) und zweitens der, daß die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte merkbar ist.

Für den ersten Fall gilt die Theorie von LANGMUIR. Wie man weiß, sind die Charakteristika dieser Theorie folgende: das Auftreten nur einer monomolekularen Schicht, wobei also die Adsorptionskräfte vollkommen gesättigt sind, und zweitens, daß jede Molekel nur von einer einzigen Adsorptionsstelle festgehalten wird. Die Kräfte zwischen den adsorbierten und nichtadsorbierten Molekeln werden dabei vernachlässigt. Auf Grund von Adsorptionsmessungen bei niedrigen Temperaturen wurde von ZEISE festgestellt, daß die LANGMUIRsche Theorie bei diesen Temperaturen nicht mehr anwendbar ist. Er hat diese Theorie verbessert durch die Annahme, daß bei niedrigen Temperaturen die Adsorptionskräfte schwächer werden, und daß zwei Adsorptionsstellen notwendig sind, um eine einzige Molekel festzuhalten. Es ist ihm so gelungen, seine experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen zu erklären.

Die LANGMUIRsche Form der Adsorptionsisotherme ist folgende:

$$v = \frac{k_1 k_2 p}{1 + k_2 p}. \tag{1}$$

Nach ZEISE kann die analytische Form folgendermaßen dargestellt werden:

$$v^2 = \frac{k_1 k_2 p}{1 + k_2 p}. \tag{2}$$

Wie wir in der Einleitung erwähnten, wurde vor kurzem von BRUNAUER, EMMETT und TELLER eine Verallgemeinerung der LANGMUIRschen Theorie ausgearbeitet. Sie stellen die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte in Rechnung und nehmen daher an, daß unter dem Einfluß derselben im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck von derselben Größe ist wie der Sättigungsdruck, sich mehrere monomolekulare Schichten bilden können. Für das Druckgebiet der kleinen Gleichgewichtsdrucke finden sie die LANGMUIRsche Gleichung wieder:

$$v = \frac{v_m \cdot C \cdot (p/p_0)}{1 + C \cdot (p/p_0)}. \tag{3}$$

Darin stellt v_m das adsorbierte Volumen dar, das einer gesättigten monomolekularen Schicht entspricht und daher in direkter Beziehung

zu der Anzahl der Adsorptionsstellen N steht ($N = v_m \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}$). Die Konstante C bezieht sich auf der mittleren Adsorptionsenergie nach der Gleichung:

$$E_a - E_f = 2{,}303\, RT \log C, \tag{4}$$

dabei stellen E_a und E_f die Adsorptions- und die Kondensationsenergie dar; p_0 ist der Sättigungsdruck.

Für den Fall, daß sich mehrere Adsorptionsschichten bilden, haben Brunauer, Emmett und Teller die folgende Gleichung berechnet:

$$v = \frac{v_m \cdot C \cdot x}{(1 - x)} \cdot \left[\frac{1 - (n+1)\, x^n + n\, x^{n+1}}{1 + (C-1)\, x - C\, x^{n+1}}\right]. \tag{5}$$

Mit $x = p/p_0$; n ist ein Parameter, der alle ganzzahligen Werte zwischen 1 und ∞ annehmen kann. Für den Fall, daß p klein ist gegenüber dem Sättigungsdruck p_0 und daß n gleich 1 ist, stimmt die Formel (5) mit der Formel (3) überein. Andererseits für $n = \infty$ geht Gleichung (5) über in folgende:

$$v = \frac{v_m \cdot C \cdot p}{(p_0 - p)\,[1 + (C-1)\, p/p_0]}. \tag{6}$$

Aus unseren Messungen haben wir schließen können, daß die experimentellen Ergebnisse in vollkommener Übereinstimmung sind mit der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller. Die gezeichneten Kurven in den Abb. 2 bis 9 sind mit Hilfe der Gleichungen (3), (5) und (6), ausgehend von unseren Meßergebnissen, berechnet. Die berechneten Konstanten dieser Gleichungen sind angegeben in den Tabellen 1 bis 7, ebenso die Zahlen für $E_a - E_f$ und für den Parameter n. Nach Brunauer, Emmett und Teller stellt n die Anzahl monomolekularer Schichten vor. Wie aus unseren Messungen hervorgeht, ist für CH_4, $n = 2$, für C_3H_6O, $n = 6$ und 7, und schließlich für CS_2, H_2O und D_2O, $n = \infty$. In Beziehung zu der Auffassung von Brunauer, Emmett und Teller ist diese Änderung von n uns allerdings nicht ganz klar.

Aus den Abbildungen geht hervor, daß die Übereinstimmung sehr gut ist. Eine zweite Prüfung der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller ergibt sich aus einer Vergleichung der berechneten gesamten Adsorptionsoberfläche und der gesamten gemessenen Adsorptionsoberfläche. Man muß also finden:

$$v_m \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot \sigma^2 = 1,$$

wobei σ der Durchmesser der Molekeln ist und v_m übereinstimmt mit einer Isotherme, welche einen Biegungspunkt besitzt. Das Resultat

dieser Vergleichung ist angegeben in der Tabelle 9. Man sieht, daß sie sehr gut ist.

Tabelle 9.

Gas	T° K	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm²	σ Å	$v_m \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot \sigma^2$ cm²
CH_4	67·50	103·90	3·98	1·00
CS_2	210·14	39·31	7·4	1·23
	203·14	39·85		1·32
	193·14	32·16		1·06
C_3H_6O	243·14	30·78	7·1	0·94
	223·14	33·77		1·03
	213·14	30·41		0·93
H_2O	291·14	394·69	2·2	1·44
	273·14	491·21		1·16
D_2O	290·14	363·16	2·2	1·15
	273·34	393·08		1·06

Wir haben auch Adsorptionsmessungen ausgeführt über H_2O in einem starken elektrischen Feld (10 kV/cm). Wir haben keinen Einfluß, weder auf die Adsorption noch auf die Adsorptionsgeschwindigkeit feststellen können. Die Adsorptionsgeschwindigkeitsmessungen wurden mit Hilfe eines Pirani-Manometers ausgeführt. Ebenso haben wir mit diesem Apparat die Adsorption von H_2 und O_2 gemessen bis etwa 350° C. Auf Grund dieser Messungen haben wir keine aktive Adsorption feststellen können.

Unserem Kollegen Prof. J. d'Olieslager, der uns verschiedene Meßgeräte zur Verfügung stellte, schulden wir herzlichen Dank.

Löwen (Belgien), Physikalisches Laboratorium.
9. November 1940.

Deutung der Klär- und Umwandlungspunkts-Regelmäßigkeiten in homologen Reihen von kristallin-flüssigen Substanzen.

2. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten[1]).

Von

Conrad Weygand und Rudolf Gabler.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 40.)

Einige an homologen Reihen kristallin-flüssiger Substanzen zu beobachtende Eigentümlichkeiten des Fixpunktsverlaufes werden gedeutet und zu den altbekannten Schmelzpunktsregeln in Beziehung gesetzt.

Bekanntlich konvergieren die Schmelzpunkte stabiler Formen in allen normalkettigen homologen Reihen mit steigender Kettenlänge ausnahmslos gegen eine in der Nähe von 120° gelegene Temperatur[2]).

Wir haben in letzter Zeit wiederholt darauf hingewiesen, daß auch die Klärpunkte kristallin-flüssig auftretender Substanzen in homologen Reihen einen durchaus gesetzmäßigen Verlauf nehmen, der für die schlierigen *Pl*-Formen (nematisch) und für die mosaikartigen *Bz*-Formen (smektisch) charakteristisch verschieden ist, indem die ersteren, wie meist auch die Schmelzpunkte alternieren, die letzteren aber nicht.

Pl-Formenklärpunkte (*Pl*-Punkte) alternieren in ähnlicher Weise wie Schmelzpunkte, mit dem vorläufig unwesentlichen Unterschied, daß im Diagramm die Spitzen regelmäßig bei ungeraden Zahlen der Kettenglieder zu finden sind.

Was aber den *Pl*-Punktsverlauf in homologen Reihen vom Schmelzpunktsverlauf unterscheidet, ist die fast ausnahmslos absteigende Tendenz, im Gegensatz zur ansteigenden der kristallin-festen Schmelzpunkte. Für diese Erscheinung ließ sich bisher keine befriedigende Deutung geben.

Bedenkt man, wie der ansteigende Schmelzpunktsverlauf in homologen Reihen morphologisch zustande kommt, so ergibt sich folgendes:

---

[1]) C. Weygand und R. Gabler, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 270.

[2]) A. W. Garner und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1926**, 2491. A. M. King und Garner, J. chem. Soc. London **1929**, 1849; **1936**, 1368. — H. Pauly, Z. anorg. allg. Chem. **119** (1921) 271. P. Nekrassow, Z. physik. Chem. **128** (1927) 203.

Schon im einfachsten Falle der normalen Paraffinkohlenwasserstoffe tritt der regelmäßige, alternierende Verlauf noch nicht bei den allerersten Gliedern auf; vom Methan an sinken die Schmelzpunkte bis zum Propan zunächst ab, offenbar weil bei den ersten Schritten die Eigensymmetrie der Moleküle sich allzugrob ändert, als daß überhaupt vergleichbare Gittertypen auftreten könnten. Es geht also die Schmelztemperatur bereits hier durch ein Minimum; sie wird es in anderen homologen Reihen um so eher tun müssen, da, vielleicht mit Ausnahme der Halogene, kein Molekülrumpf denkbar ist, der dem konstituierenden Element aller homologen Reihen, der CH_2-Gruppe, näher stünde, als die Methylgruppe. D. h., bis es zu einer solchen Prägnanz der molekularen Gestalt kommt, daß die Alternation oder überhaupt der regelmäßige Schmelzpunktsverlauf einsetzt, muß die Paraffinkette in jedem Falle eine gewisse Länge erreicht haben; vorher treten molekulare Gestalten auf, die den späteren inkongruent sind und, wie die Erfahrung lehrt, relativ tiefe Schmelzpunkte bedingen. Der Schmelzpunktsabfall kann, wie beim Schritt Benzol—Toluol, schon zwischen der Stammsubstanz und dem ersten eigentlichen Reihenglied einsetzen, er kann auch, wie in der erst kürzlich von uns aufgebauten Reihe der p-Alkylbenzoesäuren sich erst später einstellen. Das Eigentümliche liegt nun darin, daß das Schmelzpunktsminimum bei homologen Reihen fast immer unter der Konvergenztemperatur gelegen ist, womit sich bei einsetzendem Alternieren oder beim regelmäßigen Verlauf überhaupt, die notwendig ansteigende Tendenz von selbst ergibt.

Bei Klärpunktsreihen beobachtet man ein abweichendes Verhalten. Homologe Reihen kristallin-flüssiger Substanzen mit einfachen Paraffinketten sind selten; die am besten bekannte ist die der oben genannten p-Alkylbenzoesäuren. Hier muß angenommen werden, daß die Pl-Punkte bei den nicht kristallin-flüssigen ersten drei eigentlichen Reihengliedern, der p-Methyl-, p-Äthyl- und p-n-Propylbenzoesäure tiefer liegen als die entsprechenden Schmelzpunkte von 181°, 112° und 138°. Der Pl-Punkt der n-Butylbenzoesäure liegt bei 113°, der der Äthylbenzoesäure muß also jedenfalls tiefer, nämlich unter deren Schmelzpunkt von 112° gelegen sein. Der Pl-Punkt der p-n-Hexylbenzoesäure liegt bei 114·5°, er ist der höchste in der Gruppe der Glieder mit paarzahligen Seitenketten, woraus unmittelbar folgt, daß die Pl-Punktsreihe bei $n = 6$ ein Maximum durchläuft.

Ähnliche Maxima findet man bei Betrachtung anderer *Pl*-Punktsreihen wieder, von denen zahlreiche Beispiele vorliegen, allerdings mit der Abwandlung, daß das erste Glied keine CH_2-Gruppe, sondern ein Phenoläthersauerstoffatom darstellt. Für diese Betrachtung kann dieses Sauerstoffatom einer CH_2-Gruppe indessen gleich gesetzt werden, wie unter anderem aus der Gegenüberstellung der *p*-Alkyl- und *p*-Alkoxybenzoesäuren hervorgeht. Man zählt also nur die Glieder der Kette und setzt CH_3O- gleich CH_3CH_2. Entsprechend zählt man die Kettenatome bei Phenolestern.

Eine von D. VORLÄNDER[1]) aufgebaute Reihe, die der Phenetol-azo-phenolester der aliphatischen Monocarbonsäuren vom Typus

$$R \cdot COO-\langle\quad\rangle-N=N-\langle\quad\rangle-OC_2H_5$$

zeigt ein deutliches Maximum beim vierten oder fünften Glied; bei den von uns untersuchten Azoxyphenoläthern[2]) stellt sich beim vierten Glied sogar zunächst ein Minimum, dann beim achten ein ganz flaches Maximum ein. So wechseln, wie aus der Abb. 1 ersichtlich, die Umstände von Fall zu Fall mit unwesentlichen Besonderheiten, kennzeichnend ist aber, daß die Abweichungen viel geringer sind als bei den Schmelzpunkten, daß insbesondere die dort so ausgeprägten Minima nicht oder nur versteckt auftreten. Der Grund dafür ist leicht einzusehen. Die Ordnung im kristallin-flüssigen *Pl*-Zustand ist jedenfalls niedriger als im festen Kristall, die Symmetrie des Einzelmoleküls spielt eine weniger entscheidende Rolle. Wenn auch der erste Schritt von der Stammsubstanz zum Methoxyderivat einen einschneidenden und noch nicht befriedigend zu deutenden Einfluß hat, so sind alle weiteren Schritte nicht mehr besonders spezifisch.

Die noch unerklärte absinkende Tendenz läßt sich aber verstehen, wenn man bedenkt, daß wegen der fehlenden Minima bei den *Pl*-Temperaturen der regelmäßige Verlauf bei vergleichsweise viel höheren Temperaturen einsetzt als bei den Schmelzpunkten; es zeigt sich nämlich, daß auch die *Pl*-Temperaturen sämtlich gegen eine Grenztemperatur von hier etwa 100° konvergieren.

Ist dies richtig, dann müssen solche Klärpunktsreihen, die bei tieferen Temperaturen beginnen, im Gegensatz zur Regel aufwärts

[1]) D. VORLÄNDER, Z. physik. Chem. **126** (1927) 451. [2]) C. WEYGAND und R. GABLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2400. J. prakt. Chem. **155** (1940) 336.

alternieren. An Beispielen liegen sehr wenige vor, eines davon ist die von uns aufgebaute Reihe der Alkoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzole[1]) vom Typus:

$$RO-\langle\quad\rangle-CH=N-\langle\quad\rangle-N=N-\langle\quad\rangle.$$

Hier ist, wie die Abb. 1 zeigt, zweierlei bemerkenswert. Einmal alternieren die *Pl*-Punkte von vornherein mit außerordentlicher Regel-

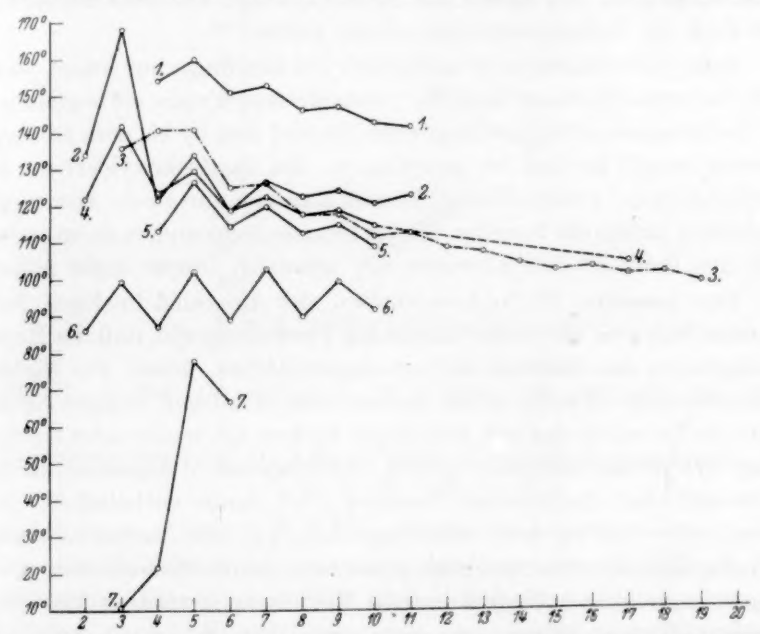


Abb. 1. *Pl*-Punkte der homologen: 1. *p*-*n*-Alkoxybenzoesäuren, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. 2. *p*-*n*-Alkoxy-azoxybenzole, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : \underset{\ddot{O}}{N} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot R$. 3. Phenetolazophenolester der normalen Fettsäuren, $R \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. 4. *p*-*n*-Alkoxybenzalphenetidine, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. 5. *p*-*n*-Alkylbenzoesäuren, $R \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. 6. *p*-*n*-Alkoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzole. 7. *p*-*i*-Alkoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzole, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Nicht eingesetzte Reihen: 8. Anisolazophenolester der normalen Fettsäuren, $R \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. 9. Anisol- und Phenetolazophenolester der normalen Phenylfettsäuren. 10. Anisol- und Phenetolazophenolester der normalen aliphatischen Dicarbonsäuren bei D. VORLÄNDER, Anm. 1, S. 150.

[1]) R. GABLER, Diss., Leipzig 1939. S. 16.

mäßigkeit, außerdem ist die Tendenz weder ausgeprägt ab- noch ansteigend. Immerhin herrscht doch eine ansteigende Tendenz vor, wie man an den Gliedern mit gerader Kettengliederzahl am besten erkennt. Dieses Verhalten wird unmittelbar verständlich, wenn man die Lage der *Pl*-Temperaturen mit denen der vorher besprochenen vergleicht: sie liegen von vornherein in der Nähe der vermutlichen Konvergenztemperatur von etwa 100°. In ihrem *Pl*-Punktsverhalten ähnelt diese Reihe also merklich der der normalen aliphatischen Dicarbonsäuren, bei denen die Schmelzpunkte ebenfalls oszillieren, nur sind die Anfangsamplituden dort größer.

Sehr aufschlußreich ist schließlich die allerdings nur kurze, ebenfalls von uns aufgebaute Isoreihe[1]) vom gleichen Typus, sie beginnt mit 11° beim Isopropylderivat ungewöhnlich tief und ist bis zum Isoamylderivat bereits bis auf 78° gestiegen. Da das Isohexylderivat, das vorläufig letzte, wieder absinkt, könnte man von nun an ein Alternieren vermuten, indem die Isoreihe, wie im Grunde nicht anders zu erwarten, sich mit ihren *Pl*-Temperaturen der normalen immer mehr nähert.

Das gesamte *Pl*-Punktsverhalten der kristallin-flüssigen Substanzen fügt sich also vollkommen der Vorstellung ein, daß die Regelmäßigkeiten des Verlaufs in homologen Reihen, genau wie die des Schmelzpunktsverlaufs nichts anderes zum Ausdruck bringen als die einfache Tatsache, daß alle homologen Reihen mit wachsender Kettenlänge sich immer ähnlicher werden. Eine besondere Annahme für das Vorwiegen der absinkenden Tendenz wird damit entbehrlich. Nur Einzelheiten bleiben noch erklärungsbedürftig, mit Ausnahme natürlich des Grundphänomens, daß schon sehr kurze Seitenketten einen ungemein günstigen Einfluß auf die thermische Persistenz kristallin-flüssiger Formen haben.

Was für die *Pl*-Formen abgeleitet wurde, gilt in vollem Umfang auch für die nicht alternierenden *Bz*-Formen. Die Abb. 2 zeigt, wie auch hier abwärts und aufwärts tendierende Reihen deutlich gegen eine Grenztemperatur konvergieren, die etwas oberhalb von 100° liegen muß.

Diese Erkenntnisse haben aber noch sehr bemerkenswerte Folgen. So gewinnt man eine direkte Vorstellung von den bisher unzugänglichen kristallin-flüssigen *Pl*-Formen der Paraffinkohlenwasserstoffe. Sie können, da die Konvergenztemperatur der Schmelzpunkte jeden-

[1]) R. Gabler, Diss., Leipzig 1939. S. 16.

falls höher ist als die der *Pl*-Punkte, nur im unterkühlten Gebiet liegen, sie sind deshalb vermutlich dauernd unzugänglich. Gelegentlich geäußerte Vermutungen, daß bei langkettigen Verbindungen, wie Paraffinalkoholen, kristallin-flüssige Zustände beobachtbar seien, verlieren erheblich an Gewicht.

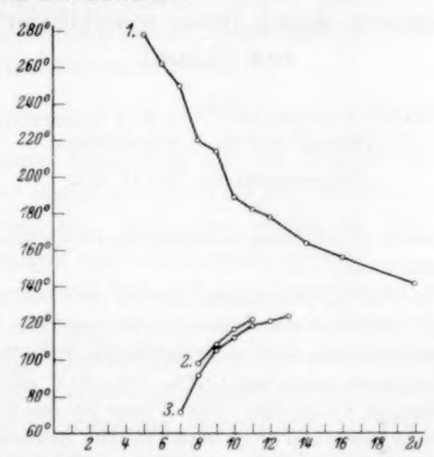


Abb. 2. *Bz*-Punkte der homologen: 1. *p*-Azoxyzimtsäureester der normalen Alkohole, $R \cdot OOC \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\overset{\cdot\cdot}{O}}{N : N} \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COO \cdot R$[1]). 2. *p-n*-Alkoxybenzoesäuren, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$[2]). 3. *p-n*-Alkoxy-azoxybenzole, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\overset{\cdot\cdot}{O}}{N : N} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot R$[3]).

Die Ähnlichkeit der Konvergenztemperaturen bei Kristallen und kristallinen Flüssigkeiten läßt sicher vermuten, daß man es in den letzteren nicht mit zufälligen, etwa verknäuelten Ausbildungen der Paraffinketten zu tun hat, sondern daß diese — zunächst im kristallin-flüssigen Bereich — im wesentlichen ihre langgestreckte Gestalt beibehalten.

Bei den bekanntlich sehr geringen Unterschieden im Energieinhalt kristallin- und isotrop-flüssiger Formen wird man aber auch für die letzteren, zum mindesten in der Nähe der Schmelz- oder Klärpunkte, kaum mit verknäuelten Ketten rechnen dürfen.

[1]) D. Vorländer, Z. physik. Chem. **126** (1927) 465. [2]) C. Weygand und R. Gabler, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 272. [3]) C. Weygand und R. Gabler, J. prakt. Chem. **155** (1940) 336.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Chloral.

Von

J. Stauff und **H.-J. Schumacher.**

(Eingegangen am 25. 11. 40.)

Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Chloral wurde bei 70° bis 90° C untersucht.

Die Reaktion ist eine Kettenreaktion, die bei 90° C, je 100 mm Hg Chloral, Brom und Sauerstoff und einer absorbierten Lichtmenge von $3\text{·}3 \cdot 10^{13}\, h\nu/\text{cm}^3$ sec mit einer Quantenausbeute von etwa 8 Molekülen/$h\nu$ verläuft.

Als Reaktionsprodukte entstehen $COCl_2$, CO, HCl, $BrCl$, H_2O und wahrscheinlich geringe Mengen CCl_3COBr. Das Wasser ist durch Oxydation des bei der Reaktion primär gebildeten HBr entstanden. Die Bruttogleichung der Reaktion besitzt daher keine einfache Form. Denkt man sich aber die Gesamtreaktion in der Hauptsache aus zwei Reaktionen zusammengesetzt, von denen die eine die Wasserbildung berücksichtigt, so kann der Reaktionsablauf befriedigend dargestellt werden.

Die Geschwindigkeit der $COCl_2$-Bildung zu Reaktionsbeginn gehorcht folgendem Gesetz:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = \sqrt{\frac{k'[CCl_3CHO]J_{\text{abs.}}}{k'' + k'''[O_2] + k''''[Br_2]}}.$$

Nach einer Diskussion der Teilreaktionen wird ein Reaktionsschema aufgestellt, aus dem für den Reaktionsbeginn ein Geschwindigkeitsgesetz errechnet werden kann, das bei genügend hohem Sauerstoffdruck mit dem gefundenen Gesetz identisch wird.

Der Temperaturkoeffizient je 10° Temperaturerhöhung beträgt 1·30, woraus sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 6·5 kcal errechnet. Die Aktivierungsenergien einiger Teilreaktionen werden abgeschätzt.

Einleitung.

In der Reihe der Untersuchungen über photochemische Halogenreaktionen und durch Halogen sensibilisierte Oxydationen wurden die Mechanismen der photochemischen Chlorierung von Chloral durch Alexander und Schumacher[1]), der Bromierung durch Klug und

[1]) W. A. Alexander und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 57.

SCHUMACHER[1]), sowie der durch Chlor sensibilisierten Oxydation durch ALEXANDER und SCHUMACHER[2]) weitgehend aufgeklärt.

Es war nun von Interesse, die durch Brom sensibilisierte Oxydation des Chlorals ebenfalls genauer zu untersuchen und festzustellen, wie weit sie sich dem Rahmen der bereits bekannten Reaktionen einfügt und welche grundsätzlichen Unterschiede sich zu den durch Chlor sensibilisierten Reaktionen ergeben.

Die Apparatur und die verwendeten Substanzen.

Die verwendete Apparatur war im Grunde die gleiche, wie sie bereits an anderer Stelle von MÜLLER und SCHUMACHER[3]) ausführlich beschrieben worden ist. Auch hier wurde ein Teil der Glasventile, sowie die Zuleitungen zum Manometer geheizt.

Das Reaktionsgefäß bestand aus Quarz, besaß plane Stirnwände und hatte eine Länge von 3·7 cm und einen Durchmesser von 7·7 cm. Der Inhalt betrug einschließlich der Zuleitungen 159 cm³.

Als Lichtquelle wurde eine Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus, Hanau, in „end-on"-Stellung verwendet, die mit 2·8—3·0 A bei 136—140 Volt betrieben wurde. Durch die Schott-Filter BG 19 (2 mm), BG 17 (3 mm), BG 12 (2 mm) und BG 3 (2 mm) wurde ein weitgehend ultrarot- und ultraviolettfreies Licht der Wellenlänge 4358 Å ausgesondert. Das Lichtbündel im Reaktionsgefäß war schwach konvergent.

Darstellung und Reinigung der Substanzen.

Chloral (Kahlbaum, reinst) wurde bei Atmosphärendruck (Kp. 96·5°) destilliert, dann im Hochvakuum mehrmals über Phosphorpentoxyd geleitet und schließlich zwei- bis dreimal fraktioniert destilliert.

Brom wurde einige Tage über *KBr* unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd geleitet und unter dauerndem scharfen Abpumpen zweimal fraktioniert.

Sauerstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge dargestellt, über erhitzten Palladiumasbest geleitet und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Kohlendioxyd wurde aus Magnesit (Merck, z. A.) durch Erhitzen auf 400° bis 500° im Hochvakuum dargestellt und zweimal unter scharfem Abpumpen sublimiert.

Bromwasserstoff wurde aus 67%iger Bromwasserstoffsäure durch Auftropfen auf P_2O_5 dargestellt, mehrmals durch Überleiten über P_2O_5 getrocknet und durch mehrmalige vorsichtige Fraktionierung vom Brom befreit.

[1]) H. KLUG und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 67.
[2]) W. A. ALEXANDER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 313.
[3]) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 352.

Die Ausführung der Versuche.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit (RG.) wurden durch Verfolgen der Druckänderung durchgeführt, die beim Bestrahlen des Reaktionsgemisches mit Licht von der Wellenlänge 4358 Å entstand. Die Intensität des in das Reaktionsgefäß eintretenden Lichtes betrug $3{\cdot}24 \cdot 10^{17}\, h\nu/\text{min}$. Sie wurde durch Vergleich der benutzten Lichtquelle mit einer vom Bureau of Standards geeichten Kohlefadenlampe mittels Thermosäule und Spiegelgalvanometer festgestellt. Bei einigen Versuchen wurde die Lichtintensität durch ein Graugitter bekannter Extinktion geschwächt. Die Temperatur betrug, wenn nicht anders angegeben, bei allen Versuchen 90° C.

Einige Vorversuche zeigten, daß eine geringfügige Dunkelreaktion eintrat, die in 1 Stunde einen Druckanstieg von 1·2 mm bewirkte.

Die Versuche waren gut reproduzierbar, auch waren sie unabhängig davon, ob das Reaktionsgefäß vor jedem Versuch mehr oder weniger scharf leergepumpt wurde. Da eine Induktionsperiode ebenfalls nicht beobachtet wurde, konnte angenommen werden, daß die verwendeten Substanzen einen genügenden Reinheitsgrad besaßen.

Da die Reaktion unter Druckanstieg verläuft, sollte man, ähnlich wie bei der durch Chlor sensibilisierten Oxydation, folgende Bruttogleichung erwarten:

$$2\, CCl_3CHO + O_2 = 2\, COCl_2 + 2\, CO + 2\, HCl. \qquad (1)$$

Doch wurde ein Gesamtdruckanstieg von 150% des Chlorals, wie er nach obiger Gleichung zu erwarten wäre, niemals beobachtet. Je nach den Versuchsbedingungen betrug er 100—145%. Dies beruht im wesentlichen auf zwei verschiedenen Ursachen. Die eine ist die, daß das Chloral Polymerisate enthält bzw. sich während der Aufbewahrung bis zu einem gewissen Grade polymerisiert. Da die Polymerisate nicht mit Brom und Sauerstoff reagieren, entspricht die Menge des reaktionsfähigen Chlorals beim Einfüllen in das Reaktionsgefäß nicht dem abgelesenen Druck.

Das verwendete Chloral enthielt etwa 10% einer trimeren Modifikation. Dies ergab sich aus folgendem Versuch. 187·0 mm Chloral wurden bei 90·0° im Reaktionsgefäß abgemessen, danach in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert und nach KOLTHOFF[1]) acidimetrisch bestimmt. Dabei wurde eine Menge von 228 mm gefunden. Nimmt man das Vorhandensein eines Trimeren an, so ergäbe das einen Gehalt von etwa 10% an Trimeren[2]).

[1]) M. KOLTHOFF, Maßanalyse, II. Bd. S. 211ff. [2]) Von ALEXANDER und SCHUMACHER (loc. cit.), sowie von KLUG und SCHUMACHER (loc. cit.) wurden eben-

Durch Destillation von Chloralhydrat über P_2O_5 im Hochvakuum konnte 100% ig monomeres Chloral erhalten werden. Es wurde in den Versuchen Nr. 69 und 70 verwendet, um zu zeigen, daß ein 150% iger Druckanstieg auch dann nicht zu erreichen ist, wenn vollkommen reines Chloral vorliegt. Dieses Chloral mußte sofort nach der Herstellung verwendet werden. Nach 24 Stunden waren schon wieder 4% polymerisiert. In den Versuchen wurde daher das zu 10% polymerisierte Produkt verwendet, bei dem sich anscheinend ein Gleichgewichtszustand herausgebildet hatte.

Da auch bei Berücksichtigung des Polymerengehaltes keine 150% ige Drucksteigerung erhalten werden konnte, mußten noch andere Ursachen dafür vorhanden sein.

Zur genauen Überprüfung der Verhältnisse wurden daher die Reaktionsprodukte analysiert. Sie wurden in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt, die abgeschmolzen und unter KJ-Lösung aufgebrochen wurde. Das Halogen wurde mit Thiosulfat titriert und die Säure nach der Wegtitration des Halogens und Versetzen mit KJO_3 ebenfalls mit Thiosulfat titriert. Zur Gasanalyse wurden die schwer kondensierbaren Gase mittels einer TOEPLER-Pumpe in eine Quecksilberbürette überführt. Der Sauerstoff wurde in alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung, das Kohlenoxyd in ammoniakalischer Kupferlösung absorbiert.

Die Ergebnisse dieser Analysen zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Analysenergebnisse in mm *Hg*.

Versuch Nr.	31	28	52	35	29†	10	19
Chloral	100·9	101·1	101·4	100·8	103·0	100·4	26·5
Br_2	100·2	100·4	25·3	10·3	100·4	206·3	99·7
O_2	101·1	300·6	98·2	100·1	25·3	101·0	101·0
Gefunden:							
CO	82	89	133* (CO + O_2)	—	39	—	—
O_2	47	248		—	17	—	—
Halogen	106·1	103·7	30·5	19·3	60	209	99·5
$HHal$	83·7	82	85·3	87	40	75	20·0
$COCl_2$	83·7	82	85·3	87	40	75	20·0
Summe der Reaktionsprodukte	402·5	604·7	334·1	—	196	—	—
p_x gef.	416·9	623·3	344	—	271	—	—
Rest	16	18	14	13	60	25	6·5
p_x ber.	418·5	622·7	348·1	—	256	—	—

† Vorzeitig abgebrochen. * Gasanalyse von Versuch 26.

falls immer geringere Enddrucke gefunden als erwartet werden sollten. Die von ihnen ausgesprochene Vermutung, daß dieses Verhalten auf dem Vorhandensein von Polymeren des Chlorals beruht, konnte auf diese Weise bestätigt werden.

In den ersten drei Reihen der Tabelle sind die Anfangsdrucke der eingefüllten Substanzen angegeben. In den nächsten Reihen stehen die nach der Reaktion durch Analyse direkt gefundenen Drucke CO, O_2 und Halogen. Die Werte von $HHal$ und $COCl_2$ wurden aus der durch Analyse gefundenen Gesamtsäuremenge unter der Annahme ausgerechnet, daß entsprechend Reaktion (I) gleiche Mengen Halogenwasserstoffsäure und Phosgen gebildet werden. Da das Phosgen mit Wasser in 1 Molekül Kohlensäure[1]) und 2 Moleküle HCl hydrolysiert, müssen zwei Drittel der Gesamtsäuremenge von Phosgen und ein Drittel von der übrigen Halogenwasserstoffsäure herrühren.

Die in der 9. Reihe angeführten Summen der Reaktionsprodukte weisen im Vergleich mit dem darunterstehenden, in der Apparatur gemessenen Enddruck $p_{\infty\,\mathrm{gef.}}$ noch eine beträchtliche Differenz auf. Nimmt man an, daß die Menge des gebildeten Phosgens bzw. $HHal$ der wirklich verbrauchten Menge Chloral entspricht, so müßte die Differenz zwischen der ursprünglich vorhandenen Chloralmenge (Reihe 1) und dem Phosgen ($HHal$) den Rest des Chlorals ergeben, der nicht verbraucht worden ist. Diesen so berechneten Rest gibt die vorletzte Reihe an. Wenn man ihn noch zu der Summe der gefundenen Reaktionsprodukte addiert, erhält man die Werte für $p_{\infty\,\mathrm{ber.}}$, welche in der letzten Reihe aufgeführt sind. Sie stimmen in den Versuchen Nr. 31, 28 und 52 etwa mit den Werten für $p_{\infty\,\mathrm{gef.}}$ überein.

Da die Vermutung nahelag, daß es sich bei der Restsubstanz um noch nicht umgesetztes Chloral bzw. um Polymere handelte, wurde versucht, den Rest zu analysieren. Dazu wurden die in einer Falle kondensierten Reaktionsprodukte bei $-15°$ einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Der verbleibende Rückstand wurde in 0·1 norm. $NaOH$ gelöst und nach KOLTHOFF[2]) acidimetrisch titriert. Bei einem zweiten Versuch wurde der Rückstand in Sodalösung gelöst und nach KOLTHOFF[3]) jodometrisch titriert, bei einem dritten wurde in alkalischer Permanganatlösung gelöst, erwärmt und das überschüssige Permanganat zurücktitriert. (Die dritte Methode beruht darauf, daß Chloral in alkalischer Lösung zu Formiat verseift wird, welches durch Permanganat titriert werden kann.) In allen drei Versuchen wurden übereinstimmend etwa 30% des ursprünglich

[1]) Die Kohlensäure wurde in einem qualitativen Versuch als Bariumcarbonat nachgewiesen. [2]) KOLTHOFF, loc. cit. [3]) KOLTHOFF, loc. cit., S. 483ff.

vorgegebenen Chlorals gefunden. Da aber, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, immer etwa 85% *CO* bzw. $COCl_2$ entstehen, muß bei der Reaktion mindestens eine gleiche Menge, also 85% Chloral verbraucht worden sein. Das bedeutet nichts anderes, als daß die Restsubstanz aus einem Trimeren des Chlorals bestehen muß, dessen Vorhandensein ja auch durch einen bereits erwähnten direkten Versuch nachgewiesen werden konnte. Der Versuch bestätigt jedoch auch die Annahme, daß das trimere Chloral nicht an der Reaktion teilnimmt.

Ist die umgesetzte Chloralmenge gleich der gefundenen $COCl_2$- bzw. *HCl*-Menge, die etwa 85% des eingefüllten Chlorals beträgt, und addiert man hierzu die 10% des trimeren Chlorals, so erhält man immer erst 95%. Es besteht also noch eine Differenz von 5% gegenüber der ursprünglich vorhandenen Menge, die bereits außerhalb der Fehlergrenze liegt. Wie sich weiterhin zeigte, ist sie durch eine Wasserbildung während der Reaktion bedingt.

Wird nämlich der bei der Fraktionierung der Reaktionsprodukte bei −15° C verbleibende Rückstand bei Zimmertemperatur weiter fraktioniert, so erhält man als Rückstand ein weiß kristallines Material. Dieses kristallisiert in schönen monoklinen Blättchen und zeigt nach Sublimation im Hochvakuum einen Fp. von 56·8° (unkorr.). Nach Mischen mit reinem Chloralhydrat zeigte sich keinerlei Schmelzpunktserniedrigung. Da das Produkt in alkalischer Lösung Jod reduzierte und in der Wärme Permanganat entfärbte, kann es mit Sicherheit als Chloralhydrat angesehen werden.

Da das verwendete Chloral vollkommen wasserfrei war, muß das Wasser im Verlauf der Reaktion durch Oxydation einer Halogenwasserstoffsäure, und zwar, wie weiter unten gezeigt werden soll, der Bromwasserstoffsäure entstanden sein. Beim Ausfrieren und Fraktionieren der Reaktionsprodukte hat sich dann aus dem trimeren Chloral und Wasser Chloralhydrat gebildet.

Wie aus der Tabelle weiter hervorgeht, ist die Menge des nach Reaktionsende vorhandenen Halogens immer größer als die Menge des vor Beginn der Reaktion vorhandenen. Auch sind die sich aus der Gesamtsäuremenge errechnenden $COCl_2$- und *HHal*-Mengen niemals gleich der theoretisch umgesetzten Menge Chloral.

Es muß daher gefolgert werden, daß die oben angeführte Bruttoreaktion den Gesamtreaktionsablauf nicht vollständig wiedergibt. Es ist denkbar, daß das Brom in unserem Falle nicht die

Rolle eines reinen Katalysators spielt, sondern selbst auch mit in Reaktion tritt.

Nimmt man die folgenden Bruttogleichungen an:

$$2\,CCl_3CHO + O_2 + Br_2 = 2\,COCl_2 + 2\,CO + 2\,HBr + Cl_2, \qquad \text{(II)}$$

$$2\,CCl_3CHO + O_2 + Br_2 = 2\,COCl_2 + 2\,CO + HBr + HCl + BrCl, \qquad \text{(III)}$$

so ist an sich noch kein Unterschied zu Gleichung (I) vorhanden, soweit man sich auf den Druckanstieg und die Bilanz der Halogene beschränkt. Wird nun aber der *HBr* zum Unterschied von dem *HCl* durch die im Verlauf der Reaktion auftretenden Zwischenprodukte oxydiert, was die nachfolgend aufgeführten Versuche tatsächlich bestätigen, so ist noch folgende Reaktion zu berücksichtigen:

$$4\,HBr + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Br_2. \qquad \text{(IV)}$$

Eine Zusammenfassung von (II) und (IV) ergibt dann:

$$4\,CCl_3CHO + 3\,O_2 = 4\,COCl_2 + 4\,CO + 2\,H_2O + 2\,Cl_2 \qquad \text{(V)}$$

und von (III) und (IV)

$$8\,CCl_3CHO + 5\,O_2 + 2\,Br_2 = 8\,COCl_2 + 8\,CO + 2\,H_2O + 4\,HCl + 4\,BrCl. \qquad \text{(VI)}$$

Gleichung (V) ergibt 125% und Gleichung (VI) 139% Druckanstieg. Da wahrscheinlich (I), (V) und (VI) nebeneinander herlaufen, resultiert ein zwischen 125 und 150% liegender Enddruck. Dies ist tatsächlich der Fall.

Im folgenden sind die Ergebnisse der RG.-Messungen wiedergegeben. Die Werte von $QA_{\text{ber.}}$ wurden nach einer weiter unten angegebenen und erörterten empirischen Formel berechnet.

Der Einfluß der Chloralkonzentration und der Lichtintensität.

Die Versuche Nr. 51, 47, 64, 65 und 36 zeigen den Einfluß der Chloralkonzentration auf die RG. ausgedrückt durch $\Delta p/\Delta t$. Die Geschwindigkeit ist genau der Wurzel aus der Chloralkonzentration proportional. Das ergibt sich sehr deutlich aus dem Vergleich von Versuch Nr. 51 mit Versuch Nr. 36, bei denen die Chloralkonzentration im Verhältnis 20:1 variiert wurde. Die Geschwindigkeiten verhalten sich wie $1{\cdot}30/0{\cdot}29 = 4{\cdot}5$, das ist gleich $\sqrt{20} = 4{\cdot}47$. Auch alle übrigen Versuche führen, wie leicht nachgeprüft werden kann, zu dem gleichen Ergebnis.

Wie aus den Versuchen Nr. 47 und 58 hervorgeht, ist die Geschwindigkeit der Druckzunahme ebenfalls der Wurzel aus der Lichtintensität proportional. Das Verhältnis der Lichtintensitäten beträgt

1:0·304, die Wurzel daraus 1·82, das Verhältnis der Geschwindigkeiten beträgt bei 100 mm Brom 1·87. Die Übereinstimmung ist somit durchaus befriedigend.

Versuch Nr. 51.
Chloral = 198·8 mm; Br_2 = 100·1 mm;
O_2 = 102·7 mm; P = 401·6 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	408·1	1·30	11·0	11·0
10	414·4	1·28		
15	420·6	1·24		
20	426·3	1·14		
30	437·8	1·15		
40	448·7	1·09		
50	459·2	1·05		
60	469·0	1·02		
∞	603·4	—		

Versuch Nr. 47.
Chloral = 101·1 mm; Br_2 = 100·3 mm;
O_2 = 99·2 mm; P = 300·6 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
0	300·8	—	—	—
5	305·1	0·86	7·7	7·8
10	309·0	0·78		
15	312·7	0·74		
20	316·2	0·70		
30	323·2	0·70		
40·2	329·6	0·64		
50	335·4	0·58		
60	340·6	0·52		
∞	414·9	—		

Versuch Nr. 64.
Chloral = 50·1 mm; Br_2 = 100·9 mm;
O_2 = 101·6 mm; P = 252·6 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	255·7	0·62	5·5	5·5
10	258·7	0·60		
15	261·6	0·58		
∞	302·2			

Versuch Nr. 65.
Chloral = 24·6 mm; Br_2 = 100·3 mm;
O_2 = 102·9 mm; P = 226·9 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	229·1	0·44	3·9	3·9
10	231·1	0·40		
15	233·2	0·42		
20	235·1	0·38		

Versuch Nr. 36.
Chloral = 10·8 mm; Br_2 = 100·3 mm;
O_2 = 101·0 mm; P = 212·1 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
10	215·0	0·29	2·5	2·5
20	217·3	0·23		
30	219·1	0·18		
53	221·4	0·10		
∞	222·4			

Versuch Nr. 58.
$J'_{\text{abs.}} = 0·304\ J_{0\,\text{abs.}}$
Chloral = 100·2 mm; Br_2 = 99·6 mm;
O_2 = 101·6 mm; P = 301·4 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	303·7	0·46	13·5	14·3
10	305·7	0·40		
20	309·4	0·37		
30	313·1	0·37		
∞	406·3			

Der Einfluß des Sauerstoffes und des Broms.

Die Sauerstoff- sowie die Bromkonzentration üben nur einen geringen, und zwar einen hemmenden Einfluß auf die RG. aus, was darauf hinweist, daß die Konzentrationen dieser Stoffe als additive Glieder im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung auftreten.

Die Versuche Nr. 27, 66 und 16 zeigen den Einfluß des Sauerstoffes, bei gleichbleibender Chloral- und Bromkonzentration. Der Einfluß ist geringfügig, sofern man nicht wie bei Versuch Nr. 16 zu sehr geringen Sauerstoffdrucken übergeht. In diesem Fall scheint die Bromierung bereits wieder eine größere Rolle zu spielen, wie die der Tabelle 1 beigefügten Analysenergebnisse des verbrauchten Broms beweisen. Die Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Druck entsteht durch das Vorhandensein eines bromierten Produktes.

Versuch Nr. 27.
Chloral = 100·4 mm; Br_2 = 100·3 mm; O_2 = 200·0 mm; P = 400·7 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	404·7	0·80	7·2	7·5
10	408·6	0·78		
15	412·2	0·72		
20	515·5	0·66		
30	422·4	0·69		
40	429·0	0·66		
∞	514·1	0·60		

Versuch Nr. 66.
Chloral = 101·4 mm; Br_2 = 100·2 mm; O_2 = 300·4 mm; P = 502·0 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
0	502·2	—	—	—
5	506·0	0·76	6·8	6·9
10	509·6	0·72		
15	513·2	0·72		
20	516·7	0·70		

Versuch Nr. 16.
Chloral = 99·9 mm; Br_2 = 100·3 mm; O_2 = 25·0 mm; P = 225·2 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	229·7	0·90	8·0	8·1
10	234·1	0·88		
15	238·5	0·88		
20	242·4	0·78		
25	246·1	0·74		
30	250·0	0·78		
40	257·6	0·76		
∞	349·1			

Den Einfluß der Bromkonzentration zeigen die Versuche Nr. 25, 30 und 35. Hier sind zum Vergleich nicht die angegebenen Quantenausbeuten bzw. die Geschwindigkeiten der Druckzunahme heranzuziehen, sondern, da naturgemäß die verschiedenen absorbierten Lichtmengen zu berücksichtigen sind, der Ausdruck $\frac{\Delta p}{\Delta t} / \sqrt{J_{\text{abs.}}}$ (vgl. Gleichung (VII)).

Versuch Nr. 25.
Chloral = 99·8 mm; Br_2 = 50·7 mm;
O_2 = 100·3 mm; P = 250·8 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.	$\frac{\Delta p}{\Delta t} / \sqrt{J_{abs.}}$
5	255·9	1·02	10·4	10·3	0·107
10	260·4	0·90			
15	265·0	0·92			
20	269·1	0·82			
25	272·9	0·76			
30	276·5	0·72			
40	283·6	0·71			
∞	369·9				

Versuch Nr. 30.
Chloral = 100·1 mm; Br_2 = 25·1 mm;
O_2 = 99·0 mm; P = 224·2 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.	$\frac{\Delta p}{\Delta t} / \sqrt{J_{abs.}}$
5	228·9	0·94	14·7	14·8	0·122
10	233·5	0·92			
15	237·8	0·86			
20	242·2	0·88			
30	250·2	0·80			
∞	334·9				

Versuch Nr. 35. Chloral = 100·8 mm; Br_2 = 10·3 mm; O_2 = 100·1 mm; P = 211·2 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.	$\frac{\Delta p}{\Delta t} / \sqrt{J_{abs.}}$
7	216·1	0·70	25·0	24·8	0·140
10	218·3	0·72			
15	222·0	0·74			
20·5	225·8	0·70			
30	232·5	0·70			
40	239·0	0·65			
50	245·1	0·61			
∞	345·5				

Der Einfluß der Reaktionsprodukte und des Gesamtdruckes.

Die Reaktionsprodukte üben keinerlei Einfluß auf die RG. aus. In Versuch Nr. 32a sind neben den Reaktionsprodukten des Versuches Nr. 32 nur die Substanz und der verbrauchte Sauerstoff nachgefüllt worden. Die Geschwindigkeiten sind bei beiden Versuchen innerhalb der Fehlergrenze offensichtlich die gleichen.

Zur Untersuchung des Druckeinflusses wurde dem Reaktionsgemisch CO_2 zugesetzt. Der Versuch Nr. 48 zeigt, daß der Gesamtdruck ebenfalls ohne Einfluß auf die RG. ist.

Versuch Nr. 32
Chloral = 50·2 mm; Br_2 = 50·2 mm;
O_2 = 50·5 mm; P = 150·9 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	154·5	0·72	7·7	7·5
10	157·8	0·66		
16	160·1	0·55		
23	163·9	0·54		
30	167·5	0·51		
40·2	172·0	0·45		
∞	206·3			

Versuch Nr. 32a.
Reaktionsprodukte = 131·3 mm;
Chloral = 51·5 mm; Br_2 = 50 mm;
O_2 = 50·0 mm; P = 282·8 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
5	286·5	0·74
10	290·1	0·72
15	293·5	0·68
20	296·7	0·64
30	302·8	0·61
40	307·6	0·48
∞	348·1	

Versuch Nr. 48. Chloral = 95·5 mm; Br_2 = 100·7 mm; O_2 = 101·4 mm; CO_2 = 301·4 mm; P = 599·0 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
5	603·0	0·80
10	606·6	0·72
15	610·1	0·70
20	613·4	0·60
30	620·1	0·67
∞	704·8	

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden einige Versuche bei 70° C ausgeführt. Aus diesen Versuchen (Nr. 33 und Nr. 34) errechnet sich der Temperaturkoeffizient durch Vergleich mit den Versuchen Nr. 47 und 32. Für das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei 90° und 70° ergibt sich: 0·86/0·52 = 1·68 bzw. 0·68/0·40 = 1·70[1]. Als Temperaturkoeffizient erhält man hieraus $\sqrt{1{\cdot}70} = 1{\cdot}30$.

Daraus errechnet sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 6·5 kcal.

Versuch Nr. 34. Chloral = 99·8 mm; Br_2 = 100·3 mm; O_2 = 100·2 mm; P = 300·3 mm; T = 70° C.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
10	305·5	0·52
20	310·3	0·48
30	314·4	0·41
40	318·5	0·41
60	326·6	0·40
∞	408·9	

Versuch Nr. 33. Chloral = 50·2 mm; Br_2 = 50·4 mm; O_2 = 50·2 mm; P = 150·8 mm; T = 70° C.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
10	154·8	0·40
20	158·7	0·39
30	162·4	0·37
40	166·1	0·37
50	169·3	0·32
∞	206·4	

Der Einfluß von *HBr*.

Das Auftreten von Wasser im Gemisch der Reaktionsprodukte machte es erforderlich, nach einem Mechanismus zu suchen, der im Verlauf der Reaktion Wasser entstehen läßt. Da die Menge des gefundenen Halogens (vgl. Tabelle 1) immer größer war als die des ursprünglich vorhandenen Halogens, wurde vermutet, daß das überschüssige Halogen durch Oxydation der Bromwasserstoffsäure ent-

[1]) Der Wert für Versuch Nr. 32 wurde graphisch interpoliert.

standen ist. Dies wurde durch einen Versuch bestätigt, bei dem zu dem gewöhnlichen Gemisch Bromwasserstoff zugesetzt wurde. In Versuch Nr. 68 zeigt sich, daß zwar die RG. unverändert bleibt, der Gesamtdruckanstieg jedoch nur etwa 100% des tatsächlich vorhandenen Chlorals beträgt (wobei der Anteil an Polymeren bereits berücksichtigt ist). Da weiterhin eine Menge Br_2 (42·2 mm) entstanden ist, die fast genau der Hälfte der zugesetzten HBr-Konzentration entspricht, ist anzunehmen, daß der Bromwasserstoff im Verlauf der Reaktion quantitativ oxydiert wird. Da nach der Bruttogleichung für die Oxydation des Bromwasserstoffes

$$4\,HBr + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Br_2$$

eine Druckabnahme von 25% zu erwarten ist, vermindert sich der Gesamtdruckanstieg um $^1/_4$ des oxydierten HBr. Der Druckanstieg ohne HBr-Zusatz beträgt bei den untersuchten Konzentrationsverhältnissen nach Versuch Nr. 47 (S. 161) 127%. Die Menge des Chlorals in Versuch Nr. 68 beträgt nach Abzug des Polymerengehalts von 10% $82·6 - 8·3 = 74·3$ mm, welche einen Druckanstieg von $74·3 \cdot 127/100 = 94·5$ mm ergeben müßten. Bei Anwesenheit von 77·3 mm HBr sind hiervon $^1/_4$ von $77·3 = 19·3$ mm abzuziehen, woraus sich ein Druckanstieg von 75·2 mm errechnet. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Enddruck von 76·4 mm in Versuch Nr. 68.

Versuch Nr. 68. Chloral = 82·3 mm; $Br_2 = 100·1$ mm; $O_2 = 130·6$ mm; $HBr = 77·3$ mm; $P = 390·3$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
5	394·2	0·78
10	398·0	0·76
20	405·4	0·74
∞	466·6	

Die Bildung von *BrCl*.

In Versuch Nr. 55 wurde die Änderung der Lichtabsorption während der Reaktion verfolgt. Es zeigt sich, daß die Absorption im Verlauf der Reaktion abnimmt. Dies kann nicht auf der Bildung von HBr beruhen, denn diese wird, wie Versuch Nr. 68 zeigte, vollständig oxydiert. Vielmehr muß noch ein Halogen entstehen, das das Licht weniger stark als Br_2 absorbiert. Als solches ist nur $BrCl$

neben etwas Cl_2 denkbar, da sich nach JOST[1]) aus Chlor und Brom sofort $BrCl$ in Gleichgewichtskonzentration bildet.

Versuch Nr. 55. Chloral = 100·1 mm; Br_2 = 25·6 mm; O_2 = 103·4 mm; P = 229·1 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$J_{abs.}$ in Sktl.
0	229·1	0	56·0
10	237·7	0·86	55·0
20	246·1	0·84	53·3
∞	352·2	—	42·6

Die empirische Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Formel, nach der die Werte der Quantenausbeute ($QA_{ber.}$) berechnet wurden, wurde aus den angegebenen Versuchen empirisch abgeleitet. Nach ihr ergibt sich die Geschwindigkeit der Druckzunahme bei 90° C zu

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \sqrt{\frac{k'[CCl_3CHO] \cdot J_{abs.}}{k'' + k'''[O_2] + k''''[Br_2]}}. \quad \text{(VII)}$$

Hierin ist $k' = 0·0082$, $k'' = 0·25$, $k''' = 0·0008$, $k'''' = 0·0067$. Die Konzentrationen der einzelnen Stoffe sind hierbei in Millimeter Hg und $J_{abs.}$ in Prozent von J_0[2]) zu nehmen. Ein Vergleich, der nach dieser Formel berechneten und der gefundenen Quantenausbeuten ist, wie aus den Versuchen Nr. 51, 47, 64, 65, 36, 58, 27, 66, 16, 25, 30, 35 und 32 hervorgeht, durchweg zufriedenstellend.

Um die Gültigkeit der Formel zu überprüfen, wurden noch die Versuche Nr. 41, 53 und 38 ausgeführt. Bei den Versuchen Nr. 41 und 53 ist die Übereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Quantenausbeute gut, eine größere Abweichung (15%) zeigt sich nur bei Versuch Nr. 38.

Für 70° besitzen die Konstanten folgende Werte $k' = 0·0019$; $k'' = 0·25$; $k''' \approx 0·0008$, $k'''' = 0·0036$.

Daraus errechnen sich folgende scheinbaren Aktivierungsenergien: $q' = 19$ kcal, $q'' = q''' \approx 0$ und $q'''' = 6·5$ kcal.

---

[1]) W. JOST, Z. physik. Chem. **153** (1939) 143. [2]) Die Werte für $J_{abs.}$ wurden, da der Extinktionskoeffizient des Broms stark druckabhängig ist, experimentell bestimmt.

Versuch Nr. 41.

Chloral = 10·1 mm; Br_2 = 10·3 mm; O_2 = 99·9 mm; P = 120·3 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
10	122·5	0·22	7·8	7·8
20	124·6	0·21		
30	126·6	0·18		
40	128·2	0·16		
50	129·8	0·16		
∞	132·7			

Versuch Nr. 53.

Chloral = 25·9 mm; Br_2 = 25·5 mm; O_2 = 25·6 mm; P = 77·0 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5·1	79·5	0·49	7·7	7·8
10·0	81·9	0·49		
20·0	86·0	0·41		
30	89·6	0·36		
∞	103·0			

Versuch Nr. 38.

Chloral = 100·8 mm; Br_2 = 25·7 mm; O_2 = 25·0 mm; P = 151·5 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5·2	155·0	0·87	13·7	16·0
10·2	159·2	0·84		
15·0	163·4	0·87		
20·0	167·3	0·78		
30	174·2	0·69		

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die bereits zu Anfang erwähnten Analysenergebnisse, wie auch die weiteren Versuchsergebnisse bestätigen die Vermutung, daß der Reaktionsablauf sich nicht durch eine einheitliche Bruttoreaktion darstellen läßt. Zwar ist anzunehmen, daß die Reaktion zum weitaus größten Teil nach der Bruttogleichung (I) verläuft, doch muß ein Teil des Chlorals auch nach der Gleichung (V) bzw. (VI) reagieren. Insbesondere folgt dies aus dem Vorhandensein von Wasser in den Reaktionsprodukten, dem auch nach Berücksichtigung der Chloralpolymeren geringeren als 150%igen Druckanstieg nach Reaktionsende, dem Auftreten von überschüssigem Halogen und der Oxydation zugesetzter Bromwasserstoffsäure (vgl. Versuch Nr. 68).

Beim Vergleich der gefundenen Enddrucke untereinander stellte sich heraus, daß diese um so höher sind, je größer die Quantenausbeute der Reaktion ist. Dies geht aus der Tabelle 2 hervor, in der in Spalte 7 die gefundenen Enddrucke in Prozent des in Spalte 2 angeführten Chlorals angegeben sind.

Dieses Verhalten könnte formal so gedeutet werden, daß bei geringen Quantenausbeuten die Reaktion nach Gleichung (I) ver-

Tabelle 2.

Vers. Nr.	$[CCl_3CHO]_{korr.}$ in mm	QA	$2\Delta[Hal_2]$ in mm	$\frac{2\Delta[Hal_2]}{[CCl_3CHO]}\cdot 100$	p_∞ ber. in % $[CCl_3CHO]$	p_∞ gef. in % $[CCl_3CHO]$	p_∞ ber. $- p_\infty$ gef. Differenz
18	45	5·5	6·2	13·7	145	120	25
31	90	7·7	12·2	13·6	146	127	19
21	23·2	7·7	3·4	13·6	147	128	19
20	89	10·4	12·1	13·9	146	134	12
52	90	14·7	11·0	12·2	147	138	9
35	90	25·0	12·0	13·3	147	149	−2

läuft, während bei größerer Quantenausbeute ein Reaktionsablauf nach Gleichung (V) bevorzugt auftritt.

Da nun nach Gleichung (V) eine der Hälfte der umgesetzten Chloralmenge entsprechende Menge Halogen gebildet werden muß, kann aus der Differenz der anfänglich vorhandenen und der nach Reaktionsende vorhandenen Halogenmenge der Anteil des Chlorals berechnet werden, der nach Gleichung (V) reagiert hat. Es gilt demnach:

$$\Delta[Hal_2] = [Hal_2]_{\text{Ende}} - [Hal_2]_{\text{Anfang}} = {}^1/_2\, x_2,$$

worin x_2 der Anteil in Prozenten des Chlorals ist, der entsprechend Gleichung (V) reagiert hat. Ist nun x_1 der Anteil, der entsprechend Gleichung (I) reagiert, so gilt die Beziehung

$$\frac{x_1}{[CCl_3CHO]} + \frac{x_2}{[CCl_3CHO]} = 100\,.$$

Weiterhin ist, da nach Gleichung (I) 150% und nach Gleichung (V) 125% Enddruck zu erwarten sind, der resultierende Enddruck:

$$p_\infty = 150\, x_1 + 125\, x_2.$$

In der Tabelle 2, Spalte 6, sind einige nach diesen Gleichungen berechneten Enddrucke aufgeführt. Die so berechneten Enddrucke gingen überraschenderweise nicht der Quantenausbeute symbat. Dies wird verständlich durch die Spalte 5, in der das Verhältnis von $2\, Hal = x_2$ zu der Chloralkonzentration angegeben ist. Die weitgehende Konstanz dieses Ausdrucks bei den verschiedenartigsten Versuchsbedingungen bedeutet nichts anderes, als daß immer der gleiche Anteil, und zwar etwa ein Siebentel, des umgesetzten Chlorals nach Gleichung (V) zu reagieren scheint.

In Spalte 8 sind die Differenzen zwischen den gefundenen und auf diese Weise berechneten Enddrucken angeführt. Man ersieht

daraus, daß diese mit zunehmender Quantenausbeute immer geringer werden[1]).

Dieses Verhalten beruht darauf, daß die Abbruchreaktion der Reaktionskette in bezug auf die Chloralkonzentration keine Drucksteigerung ergibt. Ist nun die Kettenlänge groß, so ist auch der Kettenabbruch zu vernachlässigen, da praktisch alles Chloral nach den Bruttoreaktionen (I) und (V) verbraucht wird. Bei geringer werdender Kettenlänge macht sich jedoch die Abbruchreaktion immer mehr bemerkbar, so daß schließlich beachtenswerte Differenzen zwischen dem beobachteten und dem theoretisch zu erwartenden Enddruck auftreten.

Wenn die Sauerstoffkonzentration geringer wird, tritt neben den angegebenen Reaktionen noch eine Bromierung des Chlorals auf, wie deutlich aus der Analyse des vorzeitig abgebrochenen Versuches Nr. 29 hervorgeht. Bei ausreichendem Sauerstoffüberschuß ist die Bromierung jedoch zu vernachlässigen. Das folgt auch aus dem geringen Einfluß, den die Sauerstoffkonzentration auf die RG. ausübt, wie es in der empirischen Formel für die RG. zum Ausdruck kommt.

Die Zusammenhänge treten am deutlichsten zutage, wenn die Teilreaktionen aufgestellt werden, die zu einem vollständigen Reaktionsschema führen.

Da die Reaktion eine photochemische Kettenreaktion ist, besteht die Startreaktion in Übereinstimmung mit allen gleichartigen Reaktionen in der Absorption eines Lichtquants durch ein Brommolekül und der Bildung von Bromatomen nach

$$Br_2 + h\nu = 2\,Br. \qquad (1)$$

Genau wie bei der Photobromierung des Chlorals nach KLUG und SCHUMACHER[2]) muß nun ein Bromatom mit dem H-Atom des Chloralmoleküls reagieren:

$$CCl_3CHO + Br = CCl_3CO + HBr. \qquad (2)$$

Da Sauerstoff stark hemmend auf die Bromierung wirkt und gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation auftritt, müssen die CCl_3CO-Radikale schneller mit dem Sauerstoff als mit dem Halogen reagieren.

[1]) Das Auftreten einer Differenz mit umgekehrten Vorzeichen (Tabelle 2, letzte Zeile) ist nur auf eine Ungenauigkeit der Messung zurückzuführen. Möglicherweise muß aber auch noch Bruttogleichung (VI) berücksichtigt werden, die 139% Druckanstieg ergibt. Dadurch würden die Werte für $p_{\infty\,\text{ber.}}$ etwas größer und die Differenzen $p_{\infty\,\text{ber.}} - p_{\infty\,\text{gef.}}$ etwas kleiner, was jedoch grundsätzlich an den Ergebnissen nichts ändert.

[2]) KLUG und SCHUMACHER, loc. cit.

Man wird deshalb auch wie bei der durch Chlor sensibilisierten Oxydation (im folgenden kurz „Chlor"-Oxydation genannt) annehmen können, daß nach Gleichung (3) ein Peroxyd unbekannter Struktur entsteht.

$$CCl_3CO + O_2 = P(CCl_3CO \cdot O_2)^{1)}. \qquad (3)$$

Dieses Peroxyd müßte auf die gleiche Weise wie bei der „Chlor"-Oxydation unter Bildung eines neuen Kettenträgers unimolekular zerfallen.

$$P = COCl_2 + CO + ClO. \qquad (4)$$

Bis hierher besteht somit kein Unterschied zwischen der „Chlor"- und der „Brom"-Oxydation. Doch könnte man zunächst noch erwarten, daß auch in unserem Falle das ClO mit einem Chloralmolekül reagiert, und gemäß Gleichung (4a) ein Chloratom als Kettenträger bildet.

$$CCl_3CHO + ClO = COCl_2 + CO + HCl + Cl. \qquad (4a)$$

Das Chloratom würde dann entsprechend der Gleichung (2) mit einem weiteren Chloralmolekül reagieren:

$$CCl_3CHO + Cl = CCl_3CO + HCl. \qquad (4b)$$

Das Auftreten dieser Reaktionen ist jedoch wenig wahrscheinlich, da nach Franke und Schumacher[2]) zwischen ClO und Br_2 eine Reaktion auftritt, die praktisch keine Aktivierungsenergie benötigt, also sehr schnell abläuft. Demnach ist mit Bestimmtheit die folgende Reaktion zu erwarten:

$$ClO + Br_2 = BrCl + BrO. \qquad (5)$$

Für das BrO lassen sich wieder zwei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten mit einem Chloralmolekül angeben. Einerseits könnte die Reaktion auftreten, die der Reaktion mit ClO gemäß Gleichung (4a) entspricht, andererseits ist es auch denkbar, daß die Reaktion auf irgendeine Weise so abläuft, daß kein neuer Kettenträger gebildet wird. Ein solches Verhalten des BrO im Gegensatz zu ClO wurde von Franke und Schumacher bei der durch Brom sensibilisierten Oxydation des Trichlorbrommethans beobachtet. Den ersten Fall könnte man durch Gleichung (6), den zweiten rein schematisch durch Gleichung (6a) formulieren.

$$CCl_3CHO + BrO = COCl_2 + CO + HCl + Br. \qquad (6)$$

$$CCl_3CHO + BrO = COCl_2 + CO + HCl + 1/2\,Br_2. \qquad (6a)$$

---

[1]) Das Peroxyd wird im folgenden wegen seiner unbekannten Struktur stets mit P bezeichnet. [2]) Franke und Schumacher, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 297.

Es sind jetzt außer dem Kettenabbruch noch die Reaktionen aufzufinden, die die Bromhemmung und die Wasserbildung erklären.

Die Bromhemmung kann nur dadurch zustande kommen, daß das Brom mit dem Peroxyd eine Reaktion eingeht. Aus der Form der gefundenen Geschwindigkeitsgleichung muß außerdem gefolgert werden, daß bei dieser Reaktion ein Bromatom entsteht. Dies ist leicht einzusehen, wenn man das unten angegebene Reaktionsschema durchrechnet. Außerdem muß die Reaktion, da keine anderen Reaktionsprodukte gefunden werden, die gleiche Art der Reaktionsprodukte liefern, wie es die Bruttogleichung (I) verlangt. Unter verschiedenen denkbaren Reaktionen erfüllt nur die folgende Reaktion (7) die gestellten Bedingungen.

$$P + Br_2 = CCl_3Br + CO + O_2 + Br. \qquad (7)$$

Bei dieser Formulierung ist das CCl_3Br nicht als Endprodukt der Reaktion anzusehen, denn man muß berücksichtigen, daß diese Substanz bei den herrschenden Bedingungen entsprechend dem Mechanismus von Franke und Schumacher sofort weiter oxydiert wird. Grundsätzlich müssen sich daher an die Bildung von CCl_3Br alle Reaktionen der „Brom"-Oxydation des CCl_3Br anschließen. Sie sollen hier nicht weiter aufgeführt werden, sondern allein durch die Bruttogleichung

$$CCl_3Br + 1/2\,O_2 = COCl_2 + BrCl \qquad (7_{1-8})$$

dargestellt werden, wobei die Indices 1 bis 8 der Ziffer (7) besagen sollen, daß sich diese Reaktion aus acht Teilreaktionen zusammensetzt.

Man überzeugt sich nun leicht, daß die Reaktionen (1), (2), (3), (4), (7) und (7_{1-8}) die folgende Bruttogleichung ergeben:

$$2\,CCl_3CHO + O_2 + 2\,Br = 2\,COCl_2 + 2\,CO + 2\,HBr + 2\,BrCl.$$

Diese Gleichung ist, wie auch verlangt werden muß, abgesehen von der hierbei keine Rolle spielenden $BrCl$-Bildung, identisch mit Gleichung (I)[1].

Was nun die Wasserbildung anbetrifft, die ja ebenfalls nur bei der „Brom"-Oxydation auftritt, so kommt dafür nur eine Oxydation des in Reaktion (2) gebildeten Bromwasserstoffes in Frage. Es sind folgende Reaktionen denkbar:

[1]) Bei der „Chlor"-Oxydation des Chlorals nach Alexander und Schumacher ist möglicherweise ebenfalls eine geringe Chlorhemmung vorhanden, doch ist sie so gering, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

$$HBr + BrO = OH + Br_2. \quad (8)$$
$$HBr + ClO = OH + BrCl. \quad (8a)$$
$$HBr + OH = H_2O + Br. \quad (9)$$
$$CCl_3CHO + OH = H_2O + CCl_3CO. \quad (10)$$

Da bei diesen Reaktionen letzten Endes immer ein Kettenträger entsteht, ist es verständlich, daß zugesetztes *HBr* keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ausübt.

Der Grund, weshalb die Wasserbildung nur bei der „Brom"-Oxydation auftritt, ist darin zu suchen, daß die Reaktionen (8) und (8a) mit *HBr* exotherm, die entsprechenden mit *HCl* jedoch endotherm sind. Da die Dissoziationsenergie des *ClO* etwa 50 kcal beträgt, kann man die Dissoziationsenergie des *BrO* zu etwa 53 kcal abschätzen. Unter Benutzung der bekannten Dissoziationsenergien für *HBr*, *HCl* und *OH* ergibt sich, daß bei Reaktion (8) etwa 6 kcal, bei Reaktion (8a) etwa 9 kcal frei werden. Ersetzt man in Reaktion (8) den *HBr* durch *HCl* und das *BrO* durch *ClO*, so würden bei dieser Reaktion etwa 5 kcal verbraucht werden.

Da sich nun im Verlauf der Reaktion eine beträchtliche Menge *BrCl* gebildet hat, welches nach den Angaben von JOST[1]) bei 90° nur zu etwa 20% dissoziiert ist, außerdem die Absorption des Bromchlorids nicht ohne weiteres vernachlässigt werden kann, muß bei Anwesenheit von *BrCl* noch die folgende Reaktion berücksichtigt werden:

$$BrCl + h\nu = Br + Cl. \quad (11)$$

Damit wären alle Reaktionsmöglichkeiten erschöpft, und es muß lediglich eine geeignete Reaktion für den Kettenabbruch gefunden werden.

Aus der Form der empirischen Geschwindigkeitsgleichung geht hervor, daß der Kettenabbruch durch bimolekulare Reaktion zweier Radikale erfolgt. Das eine der Radikale muß, da die Chloralkonzentration mit der Potenz 1/2 in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, aus dem Chloral entstanden sein.

Als Reaktionsprodukte dürfen nur, wie aus der Größe des Enddruckes bei verschiedener Reaktionskettenlänge (vgl. oben) gefolgert werden muß, solche Substanzen entstehen, die bei Aufstellung der Bruttogleichung keine Drucksteigerung ergeben. Es kommt daher nur die nachstehende Gleichung in Betracht:

$$Br + P = CCl_3COBr + O_2. \quad (12)$$

[1]) W. JOST, loc. cit.

Faßt man nun alle aufgezählten Gleichungen zusammen, so ergibt sich folgendes Schema.

(1)	$Br_2 + h\nu$	$= 2\,Br.$
(2)	$CCl_3CHO + Br$	$= CCl_3CO + HBr.$
(3)	$CCl_3CO + O_2$	$= P(CCl_3CO \cdot O_2).$
(4)	P	$= COCl_2 + CO + ClO.$
((4a)	$CCl_3CHO + ClO$	$= COCl_2 + CO + HCl + Cl.)$
((4b)	$CCl_3CHO + Cl$	$= CCl_3CO + HCl.)$
(5)	$ClO + Br_2$	$= BrCl + BrO.$
(6)	$CCl_3CHO + BrO$	$= COCl_2 + CO + HCl + Br.$
((6a)	$CCl_3CHO + BrO$	$= COCl_2 + CO + HCl + 1/2\,Br_2.)$
(7)	$P + Br_2$	$= CCl_3Br + O_2 + Br + CO.$
(7_{1-8})	$CCl_3Br + 1/2\,O_2$	$= COCl_2 + BrCl.$
(8)	$HBr + BrO$	$= OH + Br_2.$
((8a)	$HBr + ClO$	$= OH + BrCl).)$
(9)	$HBr + OH$	$= H_2O + Br.$
(10)	$CCl_3CHO + OH$	$= H_2O + CCl_3CO.$
(11)	$BrCl + h\nu$	$= Br + Cl.$
(12)	$Br + P$	$= CCl_3COBr + O_2.$

Wenn man sich auf den Beginn der Reaktion beschränkt, so kann man eine Reihe von Teilreaktionen vernachlässigen. Dies gilt vor allem für die Reaktionen (7_{1-8}), (8), (8a), (9), (10) und (11), denn die Konzentration von CCl_3Br, HBr und $BrCl$ ist zu Anfang außerordentlich gering.

Für die Geschwindigkeit des Druckanstieges ist die $COCl_2$- oder die CO-Bildung maßgebend, die entsprechend Gleichung (4) und (6) vonstatten geht. Gleichung (7), die an und für sich ebenfalls einen Druckanstieg ergibt, braucht nicht berücksichtigt zu werden, da nur ein mäßiger Teil des Chlorals auf diese Weise reagiert. Ferner macht sich der nach Gleichung (7) reagierende Anteil noch deswegen wenig bemerkbar, weil er einen Druckanstieg von 100% des Chlorals bedingt, während der der anderen Reaktionen 150% beträgt, der Unterschied also nicht groß ist. Somit kann in erster Näherung für den Beginn der Reaktion gesetzt werden:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_4 P + k_6 [BrO][CCl_3CHO].$$

Berechnet man das Schema ohne die Gleichungen ((4a), (4b) und (6a)), also mit den Gleichungen (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) und (12) durch, so ergibt sich, daß

$$k_4 P = k_6 [BrO] [CCl_3CHO]$$

ist und somit

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = 2\,k_4 P$$

zu setzen ist. Die endgültige Ausrechnung ergibt

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = 2\,k_4 \left(-\frac{J_{\text{abs.}}}{2(k_4 + k_7[Br_2])} \pm \sqrt{\left(\frac{J_{\text{abs.}}}{2(k_4 + k_7[Br_2])}\right)^2 + \frac{k_2 J_{\text{abs.}}[CCl_3CHO]}{k_4 k_{12} + k_7 k_{12}[Br_2]}}\right).$$

Da jedoch $\left(\frac{J_{\text{abs.}}}{2(k_4 + k_7[Br_2])}\right)^2$ sicherlich als additives Glied neben dem anderen unter der Wurzel stehenden Glied zu vernachlässigen ist, erhält man schließlich:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = \sqrt{\frac{4\,k_2 k_4 J_{\text{abs.}}[CCl_3CHO]}{k_{12} + \frac{k_7 k_{12}}{k_4}[Br_2]}}. \tag{VIII}$$

Beschränkt man sich auf die Reaktionen mit einem ungefähr gleich großen Sauerstoffüberschuß, so kann das Glied $k''' [O_2]$ der empirischen Gleichung als konstant angesehen werden. In diesem Falle wird die Gleichung (VIII) mit der experimentell gefundenen Gleichung (VII) identisch und es wäre zu setzen

$$k' = 2\,k_2 k_4;\; k'' + k''' = k_{12};\; k'''' = k_7 k_{12}/k_4.$$

Berücksichtigt man die Gleichungen (4a) und 4b) des Schemas, die an und für sich nicht von vornherein auszuschließen waren, so findet man ein Geschwindigkeitsgesetz, das in keiner Weise mit dem experimentell gefundenen übereinstimmt. Das beweist, daß entsprechend der Beobachtung von Franke und Schumacher die Reaktion (5) mit so großer Geschwindigkeit verläuft, daß Reaktion (4a) nur in sehr geringem Maße auftreten kann.

Bei Berücksichtigung der Gleichung (6a) ergibt sich ebenfalls keine Übereinstimmung mit dem gefundenen Geschwindigkeitsgesetz. Bei der Reaktion von BrO mit Chloral muß demnach, im Gegensatz zu der Reaktion von BrO mit Trichlorbrommethan, ein neuer Kettenträger in Gestalt eines Bromatoms entstehen.

Das Reaktionsschema, mit dem man den Beginn der Reaktion in befriedigender Weise darstellen kann, lautet demnach: